UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
DEC 15 '55

Band 143 Oktober 1955 Heft 3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Patentteil **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Aus dem Forschungsinstitut der Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG., Werk Obernburg (Main)

Wiloth, F., Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser [5. Mitteilung. Messungen zur Kinetik der Bildung des Poly-ε-Caprolactams in neutralem Medium] (mit 8 Abb.) 129

Wiloth, F. und W. Dietrich, Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser [6. Mitteilung: Messung der elektrischen Leitfähigkeit während der Polymerisation von ε-Caprolactam in neutralem Medium] (mit 7 Abb.) 138

Aus dem Institut für Mechanik der Technischen Hochschule Aachen

Linder, R., Nichtstationäres Fließen hochviskoser Stoffe (mit 17 Abb.) 144

Aus dem Laboratorium der Vacuumschmelze AG., Hanau

Brenner, R. und A. Vidmajer, Zur Kinetik der Mahlprozesse 154

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt/Main

Stauff, J., Perlschnurbildung von Emulsionen im elektrischen Wechselfeld als Relaxationseffekt (mit 7 Abb.) 162

From the Chemistry Department Lucknow University (India)

Chatterji, A.C. and P. Tewari, Charge and Stability of Colloids [XX. Effect of Non-Electrolytes] 172

Wissenschaftliche Kurzberichte

From the Chemical Laboratories, University of (India)

Jha, S. D., Viscous-flow in the Dilute Solutions of a High Polymer (with 1 figure) 174

Aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Norddeutsche Seekabelwerke A. G., Nordenham

Kortsch, W., Beitrag zur Erfassung des kristallinen Anteils in Polyäthylen [IV. Mitteilung (mit 1 Abb.) 176

Bücherbesprechungen 177

Zur Besprechung eingegangene Bücher . . 178

Referate 178

Autorenregister 180

Sachregister 189

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten. 75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 143 Oktober 1955 Heft 3

Aus dem Forschungsinstitut der Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG., Werk Obernburg (Main)

Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser

5. Mitteilung. Messungen zur Kinetik der Bildung des Poly-ε-Caprolactams in neutralem Medium*)

Von Fritz Wiloth

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Juli 1955)

Man kennt im wesentlichen zwei Arten der Caprolactampolymerisation: eine, die man als initiale Polymerisation bezeichnen kann, und eine weitere, die wir die thermische Polymerisation nennen wollen.

Bei der initialen Polymerisation (1) wird beispielsweise auf die Reaktionstemperatur gebrachtes Caprolactam mittels einer katalytischen Menge metallischen Natriums, eines Alkalihydroxydes, Alkalihydrides oder Alkalicarbonates zu einer Polymerisation angeregt, die in wenigen Minuten zu einem hochmolekularen Endprodukt führen kann. Die initiale Polymerisation ist dadurch gekennzeichnet, daß sie durch einen initial wirkenden Katalysator in Gang gesetzt wird und in kurzer heftiger Reaktion beendet ist; der Charakter der Reaktion ist der einer Ionenpolymerisation.

Die thermische Polymerisation (3, 4) des Caprolactams, gekennzeichnet durch relativ lange Reaktionszeiten (mindestens mehrere Stunden), ist mit präparativem Erfolg bisher ebenfalls nur in Gegenwart von Fremdstoffen durchführbar gewesen. Das monotone Anwachsen des Polymerisationsgrades mit dem Lactamumsatz, bis die Reaktion in einem Gleichgewicht zum Stillstand kommt, gibt dieser Polymerisationsart den Charakter einer Polykondensation. Gegenstand unserer Untersuchungen ist ausschließlich die thermische Caprolactampolymerisation, nach der bis heute ihrer besseren Beherrschbarkeit wegen in der Technik im allgemeinen polymerisiert wird. Die thermische Caprolactampolymerisation läßt sich durch eine Reihe von Stoffen, wie Säuren und Basen, katalytisch beschleunigen und lenken.

In einer früheren Mitteilung (3) haben wir gezeigt, daß Wasser bei diesem Reaktionstypus gegenüber den Katalysatoren als ein notwendiger Reaktionsteilnehmer anzusehen ist; auch Alkoholen kommt diese Eigenschaft zu (5). Es wurde ferner gezeigt, daß die thermische Polymerisation des Caprolactams in Gegenwart von Wasser ohne weitere Fremdstoffe bereits alle kinetischen Merkmale aufweist, die auch bei Zusatz von Katalysatoren, insbesondere von Säuren, beobachtet werden; besonders gilt das für das Auftreten einer Induktionsperiode und eines ausgeprägten Steilanstieges, also des typischen Wendepunktscharakters der Umsatz-Zeit-Funktionen, sowie für das Auftreten eines Kettenzahlmaximums während der Reaktion. Um einen Einblick in den fundamentalen Ablauf der thermischen Caprolactampolymerisation zu gewinnen, erschien es daher zweckmäßig, die Reaktion zunächst ausschließlich in Gegenwart von Wasser zu untersuchen.

Während in der 4. Mitteilung (4) das Endgleichgewicht der Caprolactampolymerisation unter diesem Gesichtspunkt bereits untersucht wurde, bringen wir in der vorliegenden Arbeit die experimentellen Ergebnisse unserer Messungen über den kinetischen Verlauf der thermischen ε-Caprolactampolymerisation in Gegenwart von reinem Wasser.

1. *Experimentelle Grundlagen*

Die allgemeine Versuchstechnik war bei den nachfolgend mitgeteilten kinetischen Messungen im wesentlichen dieselbe, wie sie in früheren Mitteilungen bereits kurz beschrieben wurde.

Sämtliche Polymerisationsgradbestimmungen wurden durch Endgruppentitrationen ausgeführt, meist konduktometrisch und potentiometrisch (2, 4) unter Überprüfung sämtlicher Präparate durch Viskositätsmessungen in Ameisensäure. Auch die kinetischen Meß-

*) 4. Mitteilung: F. Wiloth, Z. physikal. Chemie **M. F. 5**, 66 (1955)

reihen wurden auf wandkatalytische Einflüsse geprüft; wie früher wurde auch hier keine merkbare Beeinflussung der Reaktion durch das Gefäßmaterial (2, 4) gefunden. Bei sämtlichen Versuchen waren die polymerisierenden Schmelzen einphasig (2, 4). Für die Wassergehalte der nachfolgend beschriebenen Messungen sind während der Polymerisation die Gesamtdampfdrucke in besonderen Versuchsreihen genau gemessen worden; die Messungen, auf die wir in einer späteren Mitteilung näher eingehen, ergaben so geringe Wasserdampfpartialdrucke, daß der Wassergehalt der Dampfräume bei dem von uns eingehaltenen Befüllungsgrad der Rohre vernachlässigbar klein war.

Alle Polymerisationen wurden unter Schütteln der Reaktionsrohre über Kopf bei zwei Schwenkungen pro Minute in einem drehbaren Ofen (2) bei 220° (± 1°) ausgeführt. Die Notwendigkeit zum Schütteln der Reaktionsgefäße ergab sich zunächst hauptsächlich daraus, daß bei nicht geschüttelten Versuchsreihen die Streuungen in den Meßwerten von Umsatz und Polymerisationsgrad fast immer parallel gehend während der Reaktion so groß waren, daß ein Einzelversuch schon nicht mehr reproduzierbar zu nennen war. Durch Schütteln ließ sich die Unreproduzierbarkeit weitgehend beseitigen. Durch Leitfähigkeitsmessungen während der Polymerisation (6) gelang der Nachweis, daß der Anfangsverlauf der Polymerisation stark von der Homogenität der Schmelzen abhängt, und daß sich der Anfangsverlauf der Reaktion wiederum auf ihren Weiterverlauf auswirkt, wodurch die Unreproduzierbarkeit zustande kommt.

Dementsprechend ist auch die Anheizzeit der Reaktionsgemische nicht ohne Einfluß auf die Reaktion. Sie dürfte auch die Hauptursache der gelegentlich noch aufgetretenen größeren Streuungen in den Messungen darstellen. Im allgemeinen wurde stets so verfahren, daß die Reaktionsrohre in einem Wasserbad auf ca. 90° vorerwärmt und dann in den auf ca. 230° überheizten Polymerisationsofen eingestellt wurden. Der Ofen nahm dann innerhalb weniger Minuten die Reaktionstemperatur (220°) an. Durch Temperaturmessungen unmittelbar an der Wand der Reaktionsgefäße wurde gelegentlich festgestellt, daß die Rohre innerhalb von 15 Minuten ca. 215° erreichen und innerhalb von ca. 30 Minuten die Reaktionstemperatur von 220° annehmen. Die nachfolgend angegebenen Messungen gelten für diese Art der Aufheizung. Durch Leitfähigkeitsmessungen während der Reaktion (6) wurde festgestellt, daß die Reaktion erwartungsgemäß mit größerer Geschwindigkeit verläuft, wenn man die Anheizzeit abkürzt, etwa dadurch, daß die Polymerisation im Dampf einer geeignet siedenden Flüssigkeit (z. B. eines Gemisches von von o- und p-Dibrombenzol) ausgeführt wird. Der wesentliche Verlauf der kinetischen Funktionen bleibt jedoch erhalten.

Bis zu 0,08 Mol Wasser pro Mol Lactam sind die Drucke in den Rohren so gering, daß man ohne besonderes Schutzrohr (2) auskommen kann. Nach der gewünschten Reaktionszeit wurden die Rohre dem Ofen entnommen und an der Luft abgekühlt.

Die Aufarbeitung der Polymerisate erfolgte, wie bereits früher (4) kurz beschrieben, durch Heißextraktion mit Methanol und Weiterbehandeln des Extraktes (II) mit Äther bei Zimmertemperatur. Die Dauer der Methanolextraktion lag je nach Umsatz und Polymerisationsgrad zwischen 24 und 48 Stunden. Der nicht in Methanol lösliche Anteil (I) besteht aus hochmolekularem Polymerisat, den sog. höheren Ketten (HK); der ätherlösliche Anteil von II ist der Lactamgehalt des Polymerisates. Der ätherunlösliche Teil (III) des Methanolextraktes II besteht aus Ringoligomeren (RO) des Lactams und den in Methanol löslichen linearen Ketten niederer Polymerisationsgrade (NK). Mittels des stark basischen Ionenaustauschers Amberlite IRA 400 lassen sich RO und NK trennen (4), wodurch ihr Gewichtsverhältnis bestimmbar wird. Aus den mittleren Polymerisationsgraden von HK und NK und den Prozentgehalten dieser Anteile läßt sich der Zahlenmittelwert $\overline{P}$ des Polymerisationsgrades berechnen.

2. *Definitionen*

Betrachten wir (4) eine Menge trockenen Polymerisates, die 1 Mol Lactam an freiem und gebundenem Lactam enthält, und bezeichnen wir mit λ_1 den umgesetzten Bruchteil des Caprolactams, so ist $(1 - \lambda_1)$ der Lactamgehalt der Polymerisate in Molen pro Mol Gesamtlactam. $\overline{P}$ sei der bereits oben erwähnte Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades der linearen Ketten. Bezeichnen wir mit γ den Bruchteil des Lactamumsatzes, der als Ringoligomere vorliegt, so ist $\lambda = (1 - \gamma)\,\lambda_1$ der in Molen Lactam gemessene, in linearen Ketten auftretende Anteil des Gesamtlactams. Unabhängig von jeder theoretischen Vorstellung über die Art der Polymerisation ist dann die Anzahl der linearen Moleküle (Kettenzahl, Anzahl der Endgruppen einer Sorte) gegeben zu

$$s = \lambda/\overline{P}. \qquad [1]$$

Die Gesamtzahl der Verknüpfungsstellen (Kettenamidbindungen) in linearen Molekülen beträgt

$$(\lambda - s) \equiv s\,(\overline{P} - 1) \equiv \lambda\,(\overline{P} - 1)/\overline{P}. \qquad [2]$$

Da die Endgruppen der linearen Kettenmoleküle in äquivalenter Menge aus NH_2- und COOH-Gruppen bestehen, so gilt für die Menge w des freien Wassers in Molen pro Mol Gesamtlactam:

$$w = W_o - s. \qquad [3]$$

wenn W_o die in dem System vorkommende Gesamtwassermenge (freies + gebundenes Wasser) ist.

Nimmt man für das reagierende Gemisch eine Normalverteilung der linearen Ketten an, was bei nicht zu kurzen Reaktionszeiten annähernd (aber in keinem Zeitpunkt der Reaktion vor dem Erreichen des Endgleichgewichtes streng) zutrifft (7), so gilt für die Anzahl der Monomeren n_1:

$$n_1 = s/\overline{P}. \qquad [4]$$

Legen wir die in der 4. Mitteilung formulierte Kondensationsvorstellung zu Grunde, so ist das Monomere das Aminocapronsäuremolekül. Gl. [4] erlaubt daher eine Abschätzung des Aminocapronsäuregehaltes während der Polymerisation.

Tabelle 1

Geglättete experimentelle Werte der Ringoligomerenkonzentration <RO> in Gewichts-% und Werte von γ (220°). Fehlergrenzen in % der angegebenen Werte

Rk. Zeit (Std.)	⟨RO⟩ (Gew. %)	γ (%)	Rk. Zeit (Std.)	⟨RO⟩ (Gew. %)	γ (%)
1. 1 Mol Caprolactam + 0,01 Mol Wasser					
7,5	0,04 ± 75%	4,60	45	1,10 ± 10%	1,92
10	0,07 ± 50%	4,76	50	1,22 ± 10%	1,91
12,5	0,10 ± 30%	4,46	60	1,41 ± 10%	1,91
15	0,14 ± 20%	4,15	70	1,56 ± 10%	1,91
17,5	0,19 ± 20%	3,38	80	1,65 ± 10%	1,91
20	0,26 ± 15%	3,00	90	1,70 ± 10%	1,91
22,5	0,34 ± 15%	2,59	100	1,72 ± 10%	1,90
25	0,43 ± 15%	2,28	120	1,76 ± 10%	1,90
30	0,59 ± 15%	1,92	140	1,78 ± 10%	1,90
35	0,79 ± 10%	1,92	160	1,79 ± 10%	1,90
40	0,95 ± 10%	1,92	180	1,80 ± 10%	1,90
2. 1 Mol Caprolactam + 0,02 Mol Wasser					
5	0,06 ± 50%	7,23	30	1,49 ± 10%	1,90
7,5	0,12 ± 30%	6,20	35	1,59 ± 10%	1,90
10	0,18 ± 20%	4,11	40	1,66 ± 10%	1,90
12,5	0,32 ± 15%	2,98	50	1,74 ± 10%	1,90
15	0,56 ± 10%	2,38	60	1,77 ± 10%	1,90
17,5	0,83 ± 10%	2,16	70	1,78 ± 10%	1,90
20	1,07 ± 10%	2,03	80	1,79 ± 10%	1,90
25	1,33 ± 10%	1,92	90	1,80 ± 10%	1,90
3. 1 Mol Caprolactam + 0,04 Mol Wasser					
5	0,15 ± 20%	7,72	25	1,73 ± 10%	1,90
7,5	0,30 ± 15%	3,89	30	1,76 ± 10%	1,90
10	0,84 ± 10%	2,16	35	1,78 ± 10%	1,90
12,5	1,31 ± 10%	1,92	40	1,79 ± 10%	1,90
15	1,49 ± 10%	1,90	45	1,79 ± 10%	1,90
17,5	1,59 ± 10%	1,90	50	1,80 ± 10%	1,90
20	1,65 ± 10%	1,90			
4. 1 Mol Caprolactam + 0,08 Mol Wasser					
3	0,21 ± 20%	12,65	12,5	1,74 ± 10%	1,94
4	0,41 ± 15%	9,96	15	1,79 ± 10%	1,94
5	0,79 ± 10%	6,14	17,5	1,81 ± 10%	1,94
6	1,36 ± 10%	2,91	20	1,82 ± 10%	1,94
7,5	1,56 ± 10%	1,98	25	1,83 ± 10%	1,94
10	1,68 ± 10%	1,95	30	1,83 ± 10%	1,94
5. 0,99 Mol Caprolactam + 0,01 Mol Aminocapronsäure					
5	0,40 ± 10%	1,90	45	1,59 ± 10%	1,90
7,5	0,60 ± 10%	1,90	50	1,62 ± 10%	1,90
10	0,78 ± 10%	1,90	60	1,68 ± 10%	1,90
12,5	0,91 ± 10%	1,90	70	1,71 ± 10%	1,90
15	1,03 ± 10%	1,90	80	1,74 ± 10%	1,90
17,5	1,14 ± 10%	1,90	90	1,75 ± 10%	1,90
20	1,21 ± 10%	1,90	100	1,76 ± 10%	1,90
22,5	1,27 ± 10%	1,90	120	1,78 ± 10%	1,90
25	1,33 ± 10%	1,90	140	1,79 ± 10%	1,90
30	1,43 ± 10%	1,90	160	1,79 ± 10%	1,90
35	1,50 ± 10%	1,90	180	1,80 ± 10%	1,90
40	1,55 ± 10%	1,90	200	1,80 ± 10%	1,90

Tabelle 2

Meßwerte für Gesamtlactamumsatz λ_1 und Zahlenmittelwert $\overline{P}$ des Polymerisationsgrades für 0,01, 0,02, 0,04, 0,08 Mol Wasser und für 0,01 Mol ε-Aminocapronsäure pro Mol Gesamtlactam (220°)

Präp. Nr.	Rk. Zeit (Std.)	λ_1 (Mol %)	$\overline{P}$	Präp. Nr.	Rk. Zeit (Std.)	λ_1 (Mol %)	$\overline{P}$
1. 1 Mol Caprolactam + 0,01 Mol Wasser.							
133F	7,5	0,47	2,68	68B	40	44,7	88,5
23A	8,0	0,70	—	67C	46	49,7	102,9
133G	10	0,78	6,40	62A	50	63,9	143
133H	10	0,78	6,64	23D	60	73,5	176
133J	12,5	2,6	13,4	114D	65	79,4	212
133K	12,5	2,6	13,5	64C	70	83,0	219
138C	14	2,8	14,9	68C	70	78,2	210
141C	14	4,1	15,0	61C	78	86,8	248
133L	15	4,4	18,8	62B	78	83,9	238
133M	15	—	18,5	64D	98	89,9	275
134A	17,5	5,3	20,9	67D	98	88,7	271
134B	17,5	4,9	20,0	68D	98	90,6	279
138D	18	5,6	19,9	62D	120	92,3	301
141D	18	7,3	24,2	67E	120	91,0	295
134C	20	6,5	—	68E	120	90,8	—
134D	20	6,3	—	98A	124	—	297
138E	23	11,7	—	98B	124	—	322
141E	23	15,1	36,4	64F	158	94,2	319
67A	24	14,2	38,8	68F	158	93,8	310
68A	24	—	34,7	98C	173	92,9	328
138F	26	20,8	44,9	98D	173	94,2	325
141F	26	21,7	45,0	150A	180	95,5	338
138G	29	28,9	55,2	150B	180	95,4	330
141G	29	28,9	55,7	67F	182	94,7	323
138H	33	40,2	74,6	98E	196	94,6	308
141H	33	40,5	72,6	98F	196	94,8	340
134M	35	38,3	68,4	135C	220	93,9	304
64B	40	46,4	93,4	30B	240	94,4	323
67B	40	50,9	101,5				
2. 1 Mol Caprolactam + 0,02 Mol Wasser							
59A	8	2,6	7,5	53B	36	84,5	176
60A	8	—	7,5	57F	36	85,8	175
155A	8	2,1	—	59D	36	86,2	165
66A	12	10,8	21,5	60D	36	85,0	163
69A	12	8,6	20,9	66D	40	87,2	177
70A	12	9,9	21,0	69D	40	88,4	179
60B	14	21,3	35,4	70D	40	—	173
39A	15	33,7	44,8	57K	48	89,3	208
155B	16	24,0	36,6	59E	48	90,9	206
66B	20	49,4	68,3	34C	52	91,1	213
69B	20	48,1	70,7	66E	55	91,8	212
70B	20	43,9	65,3	69E	55	92,3	211
59C	24	65,4	98,4	70E	55	—	207
60C	24	70,3	113	112A	70	—	230
66C	30	78,0	133	66F	80	94,5	226
69C	30	77,4	129	69F	80	94,8	235
70C	30	—	128	70F	80	95,7	252
155C	30	75,9	123	34D	90	94,0	247
50D	35	81,5	163	112C	120	94,9	—
51D	35	82,4	171	112D	150	—	238
3. 1 Mol Caprolactam + 0,04 Mol Wasser							
35A	5	4,6	6,74	156D	30	91,7	143
156A	7,5	12,3	13,9	35D	36	93,2	150
35B	10	26,7	30,0	156E	48	93,4	153
156B	15	78,5	97,8	71A	60	95,1	164
35C	20	85,3	120	156F	60	94,5	157
156C	20	86,5	122	71B	80	94,9	151

Präp. Nr.	Rk. Zeit (Std.)	λ_1 (Mol %)	$\overline{P}$	Präp. Nr.	Rk. Zeit (Std.)	λ_1 (Mol %)	$\overline{P}$
4. 1 Mol Caprolactam + 0,08 Mol Wasser							
157A	3	3,5	2.90	48C	20	92,5	105
48A	5	31,2	15,7	157E	28	94,7	105
157B	5,7	68,1	54,4	48D	36	94,9	107
48B	10	87,1	88,3	157F	40	94,9	106
157C	10	83,4	80,6	157G	50	94,5	107
157D	15	91,0	98,5	157H	60	94,7	104
5. 0,99 Mol Caprolactam + 0,01 Mol Aminocapronsäure							
160A	1	5,8	10,0	160G	25	71,1	151
161A	1	6,3	9,9	161G	25	69,5	146
109A	2	17,7	23,1	88C	29	74,1	164
160B	2,5	12,9	20,0	36C	36	85,2	217
161B	2,5	12,8	20,5	116A	48	86,4	238
160C	3,5	16,7	26,5	160H	50	85,2	227
161C	3,5	18,1	27,4	161H	50	85,9	229
109B	4	—	40,9	36D	60	91,4	251
160D	5	22,0	35,1	116B	72	90,8	275
161D	5	21,5	33,8	160J	75	91,0	277
109C	6	—	63,1	161J	75	90,6	277
36A	8	40,2	66,5	160K	90	92,6	305
88A	9,5	39,7	64,5	161K	90	91,8	287
160E	10	42,7	65,1	88D	96	92,6	—
161E	10	41,3	67,7	116C	96	92,6	—
88B	12	46,9	79,6	116D	120	93,3	305
160F	15	58,1	103	160L	120	94,1	315
161F	15	55,2	98,8	161L	120	93,2	321
36B	20	71,6	149				

Tabelle 3

Geglättete experimentelle Werte für Gesamtlactamumsatz λ_1, Lactamumsatz λ zu linearen Kettenmolekülen, Zahlenmittelwert $\overline{P}$ des Polymerisationsgrades, Lactamumsatzgeschwindigkeit $d\lambda/dt$ zu linearen Ketten, Gehalt an freiem Wasser w nach Gl. [3], Kettenzahl s nach Gl. [1] und Anzahl der Aminocapronsäuremoleküle n_1 nach Gl. [4] bei Annahme einer statistischen Normalverteilung

Rk. Zeit (Std.)	λ_1 (Mol%)	λ	$\overline{P}$	$\frac{d\lambda}{dt}\cdot 10^3$	$w\cdot 10^2$	$s\cdot 10^3$	$n_1\cdot 10^4$
1. 1 Mol Caprolactam + 0,01 Mol Wasser							
7,5	0,87	0,83	5,6	1,90	0,852	1,48	2,65
10	1,47	1,40	8,0	2,51	0,825	1,75	2,19
12,5	2,24	2,13	10,6	3,80	0,799	2,01	1,90
15	3,37	3,23	14,3	5,82	0,774	2,26	1,58
17,5	5,62	5,43	19,5	9,70	0,722	2,79	1,43
20	8,66	8,40	26,3	16,1	0,681	3,19	1,21
22,5	13,1	12,76	34,3	19,2	0,627	3,73	1,09
25	18,8	18,37	43,3	20,4	0,575	4,25	0,981
30	30,8	30,21	62,2	20,8	0,515	4,86	0,781
35	41,2	40,41	81,5	19,8	0,504	4,96	0,608
40	49,5	48,55	100	17,3	0,515	4,85	0,485
45	57,4	56,30	120	14,7	0,531	4,69	0,391
50	63,7	62,48	140	12,2	0,554	4,46	0,319
60	73,9	72,49	180	8,20	0,597	4,03	0,224
70	81,5	79,94	217	5,28	0,632	3,68	0,170
80	86,2	84,55	245	3,22	0,655	3,45	0,141
90	89,0	87,30	266	2,07	0,672	3,28	0,123
100	90,6	88,88	282	1,39	0,685	3,15	0,112
120	92,6	90,84	304	0,67	0,701	2,99	0,0984
140	93,7	91,92	318	0,30	0,711	2,89	0,0909
160	94,2	92,45	326	0,12	0,716	2,84	0,0871
180	94,5	92,70	329	0,02	0,718	2,82	0,0857
200	94,5	92,70	330	0,00	0,719	2,81	0,0851
2. 1 Mol Caprolactam + 0,02 Mol Wasser							
5	0,83	0,77	3,5	3,02	1,780	2,20	6,29
7,5	1,94	1,82	6,6	7,30	1,724	2,76	4,18
10	4,38	4,20	12,0	15,4	1,650	3,50	2,92
12,5	10,7	10,38	21,9	36,4	1,526	4,74	2,16
15	23,5	22,94	36,8	58,8	1,377	6,23	1,69
17,5	38,5	37,67	52,8	59,3	1,287	7,13	1,35
20	52,8	51,68	71,0	47,9	1,272	7,28	1,03
25	69,2	67,87	101	26,7	1,328	6,72	0,665
30	78,4	76,91	132	14,7	1,417	5,83	0,442
35	83,9	82,31	156	8,60	1,472	5,28	0,338
40	87,4	85,74	176	5,30	1,513	4,87	0,277
50	91,5	89,76	199	2,21	1,549	4,51	0,226
60	93,2	91,43	211	0,98	1,567	4,33	0,205
70	93,9	92,12	217	0,42	1,575	4,25	0,196
80	94,2	92,45	220	0,19	1,579	4,21	0,191
90	94,5	92,70	222	0,08	1,582	4,18	0,188
3. 1 Mol Caprolactam + 0,04 Mol Wasser							
5	1,94	1,79	4,4	9,96	3,593	4,07	9,25
7,5	7,72	7,42	12,2	45,8	3,392	6,08	4,98
10	38,9	38,06	37,0	147	2,971	10,29	2,78
12,5	68,3	66,99	71,5	71,2	3,063	9,37	1,31
15	78,6	77,11	97,3	26,7	3,208	7,92	0,814
17,5	83,5	81,91	111	16,6	3,262	7,38	0,665
20	87,0	85,35	122	11,4	3,298	7,02	0,578
25	90,9	89,17	136	5,40	3,342	6,58	0,486
30	92,7	90,94	143	2,63	3,365	6,35	0,444
35	93,5	91,71	147	1,46	3,375	6,25	0,426
40	94,0	92,21	149	0,79	3,383	6,17	0,413
45	94,4	92,61	151	0,24	3,388	6,12	0,404
50	94,5	92,70	152	0,04	3,390	6,10	0,401
4. 1 Mol Caprolactam + 0,08 Mol Wasser							
3	1,66	1,45	2,8	12,7	7,468	5,32	19,0
4	4,10	3,69	5,5	26,6	7,328	6,72	12,2
5	12,9	12,11	12,0	190	6,99	10,1	8,42
6	46,6	45,24	30,5	299	6,52	14,8	4,86
7,5	78,6	77,04	64,5	80,0	6,81	11,9	1,85
10	87,2	85,52	86,0	24,8	7,006	9,94	1,16
12,5	91,0	89,23	94,7	11,7	7,058	9,42	0,995
15	92,8	91,00	100	5,56	7,090	9,10	0,910
17,5	93,5	91,70	102	2,83	7,100	9,00	0,883
20	94,0	92,21	103	1,56	7,108	8,92	0,863
25	94,4	92,59	105	0,47	7,115	8,85	0,846
30	94,5	92,67	105	0,18	7,117	8,83	0,842
5. 0,99 Mol Caprolactam + 0,01 Mol Aminocapronsäure							
5	21,2	20,80	32,8	41,6	0,366	6,34	1,93
7,5	31,6	31,00	49,5	39,9	0,374	6,26	1,27
10	40,8	40,02	65,0	34,1	0,384	6,16	0,947
12,5	48,0	47,09	80,5	27,4	0,415	5,85	0,727
15	54,0	52,97	96,0	22,6	0,448	5,52	0,575
17,5	59,9	58,76	111	19,0	0,471	5,29	0,477
20	63,5	62,29	125	16,3	0,502	4,98	0,398
25	70,2	68,87	150	12,5	0,541	4,59	0,306
30	75,2	73,77	172	9,50	0,571	4,29	0,249
35	78,8	77,30	190	7,35	0,593	4,07	0,214
40	81,6	80,05	207	5,78	0,613	3,87	0,187
45	83,8	82,21	222	4,62	0,630	3,70	0,167
50	85,5	83,88	236	3,75	0,645	3,55	0,150
60	88,2	86,52	258	2,55	0,665	3,35	0,130
70	90,1	88,39	276	1,74	0,680	3,20	0,116
80	91,4	89,66	290	1,18	0,691	3,09	0,107
90	92,3	90,52	300	0,87	0,698	3,02	0,101
100	92,9	91,11	307	0,63	0,703	2,97	0,0967
120	93,6	91,79	317	0,35	0,710	2,90	0,0918
140	94,0	92,18	322	0,20	0,714	2,86	0,0888
160	94,2	92,45	326	0,12	0,716	2,84	0,0871
180	94,5	92,70	329	0,02	0,718	2,82	0,0857
200	94,5	92,70	330	0,00	0,719	2,81	0,0851

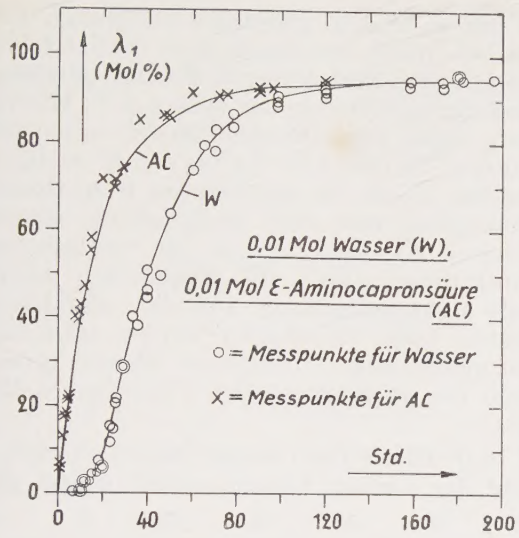


Abb. 1 a.

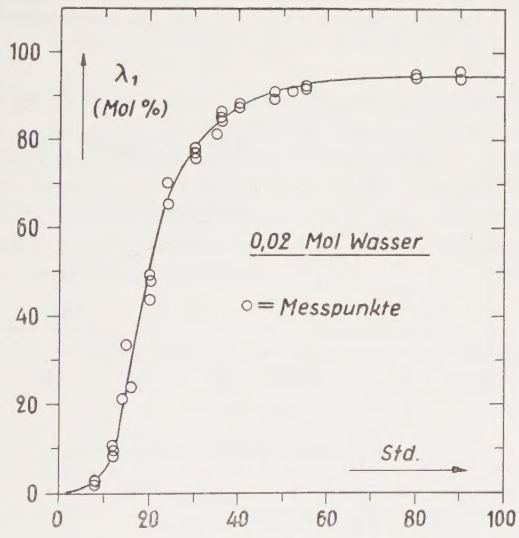


Abb. 1 b.

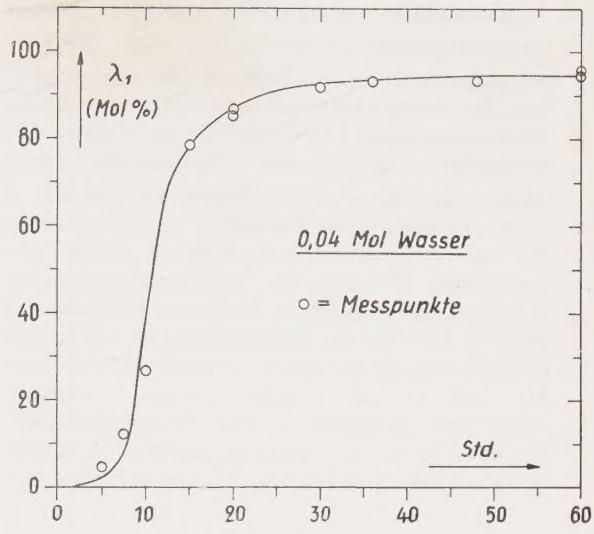


Abb. 1 c.

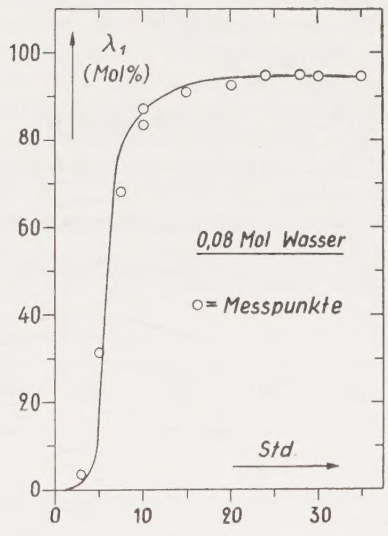


Abb. 1 d.

Abb. 1a—1d: Meßpunkte und geglättete Gesamtlactamumsatz-Zeit-Funktionen λ_1 (t)

3. *Versuchsergebnisse*

Untersucht wurde die Kinetik der Bildung des Poly-ε-Caprolactams (8, 9) bei 220° aus ε-Caprolactam in Gegenwart von 0,01, 0,02, 0,04, 0,08 Mol Wasser und von 0,01 Mol ε-Aminocapronsäure pro Mol Gesamtlactam zu Reaktionsbeginn. Als die beschreibenden Variablen der einzelnen Systeme wurden Gesamtlactamumsatz λ_1, Lactamumsatz $\gamma\lambda_1$ zu Ringoligomeren des Caprolactams und der mittlere Polymerisationsgrad $\overline{P}$ der linearen Kettenmoleküle in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t (in Std.) gemessen.

Ringoligomerengehalt, Gehalt an niederen Ketten sowie der mittlere Polymerisationsgrad der niederen Ketten sind für die Auswertung der Versuchsergebnisse als Korrekturgrößen anzusehen. Die Gehalte an niederen Ketten und deren mittlere Polymerisationsgrade sind ferner von dem Extraktionsverfahren (Lösungsmittel, Extraktionszeit und evtl. Temperatur) abhängig. In Tabelle 1 sind die zu den weiteren Auswertungen verwendeten geglätteten Funktionswerte für $<RO>$ in Gewichts-% der trockenen Reaktionsprodukte (einschließlich des nicht umgesetzten Lactams) unter Angabe der Fehlergrenzen in % der angegebenen Werte und die mit den geglätteten Gesamtumsatzzahlen λ_1 der Tabelle 3 berechneten Werte von γ zusammengestellt.

In Tabelle 2 sind die Meßwerte für den Gesamtlactamumsatz λ_1 und den Zahlenmittelwert $\bar{P}$ des Polymerisationsgrades für die verschiedenen untersuchten Fälle wiedergegeben. Die Werte der durch die Meßpunkte gegebenen geglätteten Zeitfunktionen λ_1, λ und $\bar{P}$ sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Tabelle 3 enthält ferner die durch graphisches Differenzieren gewonnenen Werte der Lactam-Umsatzgeschwindigkeit $d\lambda/dt$ zu linearen Ketten, die Werte der freien Wassermenge w (nach Gl. 3), der Kettenzahl s (nach Gl. 1) und die nach Gl. [4] vorgenommene Abschätzung der Anzahl n_1 der Aminocapronsäuremoleküle in Molen pro Mol Gesamtlactam. Die geglätteten Zeitfunktionen λ_1, λ und $\bar{P}$ sind in gleichgewichtsnahen Bereichen nicht nur nach rein statistischen Gesichtspunkten gezogen, sondern gewissen Bedingungen der in der späteren 7. Mitteilung näher ausgeführten Theorie angepaßt worden. In den Abb. 1a bis d und 2a bis d wurden daher die geglätteten Funktionen zusammen mit den Meßpunkten aufgetragen; sie zeigen, daß die geglätteten Funktionen durch die Anpassung allenfalls nur geringfügig aus der statistisch besten Lage verschoben werden und daß die geglätteten Funktionen überall innerhalb der experimentellen Fehlerbreite liegen.

In den Bereichen kurzer Reaktionszeiten sind der kleinen Umsatzzahlen wegen die

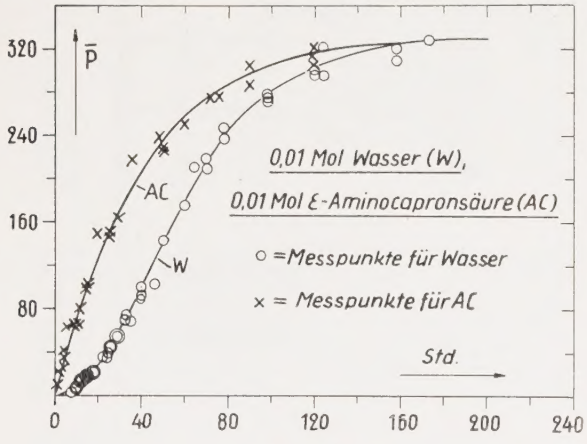


Abb. 2 a.

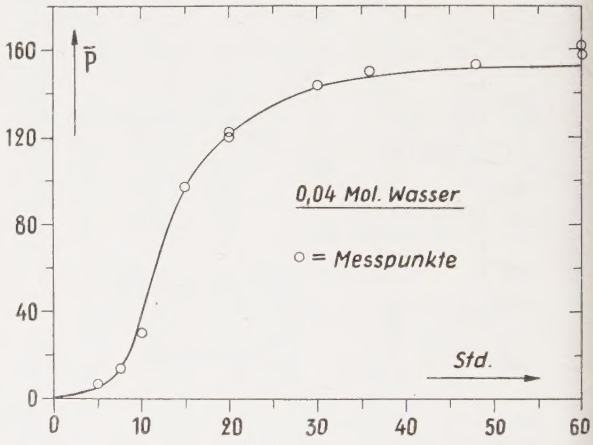


Abb. 2 c.

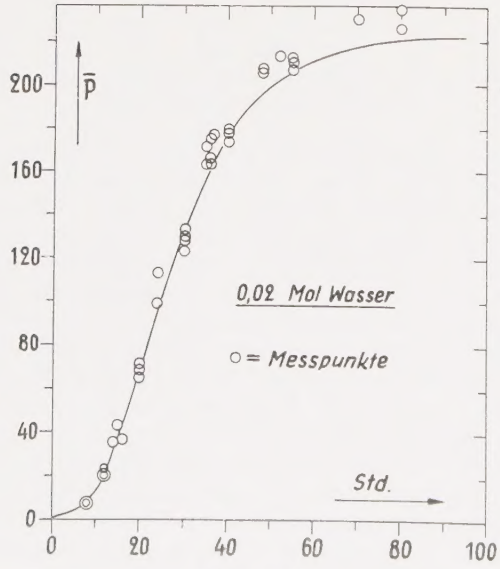


Abb. 2 b.

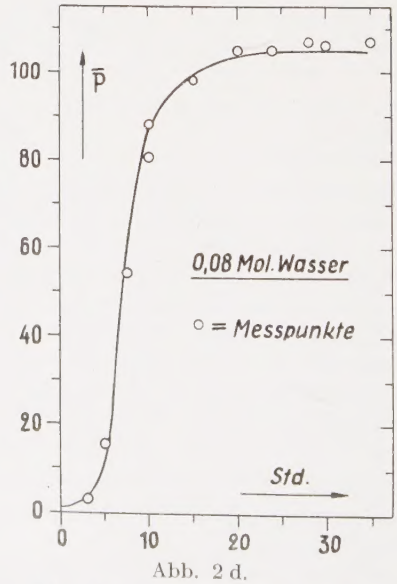


Abb. 2 d.

Abb. 2a—2d: Meßpunkte und geglättete Polymerisationsgrad-Zeit-Funktionen $\bar{P}(t)$

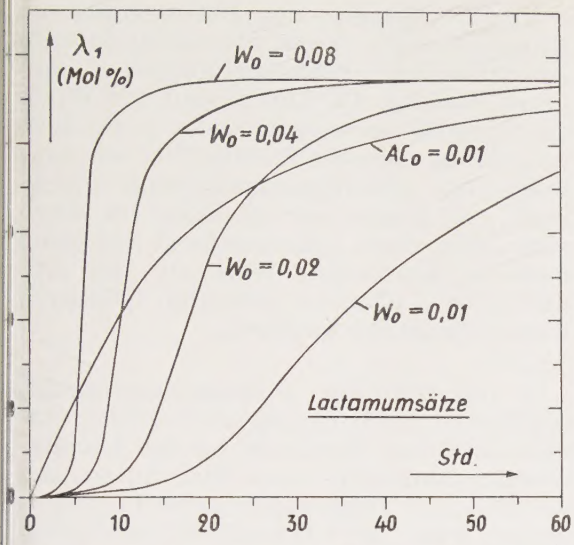


Abb. 3: Geglättete experimentelle Gesamtlactam-Umsatz-Zeit-Funktionen λ_1 (t) für verschiedene Anfangswassermengen W_0 und für die Anfangs-Aminocapronsäurekonzentration $AC_0 = 0{,}01$ bei 220°

Meßergebnisse mit einer erheblich größeren prozentualen Unsicherheit behaftet als bei fortgeschritteneren Reaktionszeiten. Das gilt besonders für die als Verhältniszahlen ermittelten Werte von s und n_1. Hierzu kommt eine gewisse von der Anheizzeit herrührende Unsicherheit.

4. *Diskussion der Ergebnisse, Folgerungen*

In den Abb. 3 bis 8 sind die Gesamtlactamumsatzwerte λ_1 in Mol%, die Lactamumsatzgeschwindigkeiten zu linearen Ketten $d\lambda/dt$, die Werte des Ringoligomerenbruchteiles γ in %, die Zahlenmittelwerte $\overline{P}$ der Polymerisationsgrade und die Kettenzahlen s als Zeitfunktionen für die verschiedenen Wassergehalte und den ε-Aminocapronsäurezusatz nach den geglätteten Werten der Tabelle 3 graphisch dargestellt. Die Unsicherheitsbereiche der $s(t)$- und $n_1(t)$-Funktionen sind gestrichelt eingezeichnet.

a) Die zeitlichen Lactamumsatzfunktionen (Abb. 3) sind bei den Polymerisationen mit Wasser Wendepunktskurven, in denen sich eine deutliche Induktionsperiode der Reaktion ausdrückt. Der Steilanstieg im Wendepunkt erweckt den Eindruck eines autokatalytischen Effektes. Mit zunehmenden Wassermengen verkürzen sich die Induktionsperiode und die Umsatz-Halbwertszeit, die maximale Reaktionsgeschwindigkeit verschiebt sich nach kürzeren Reaktionszeiten hin und wächst zugleich stark an (Abb. 4). Bei der durch ε-Aminocapronsäure katalysierten Reaktion ist in der Lactam-Umsatzfunktion eine Induktionsperiode meßbar nicht vor-

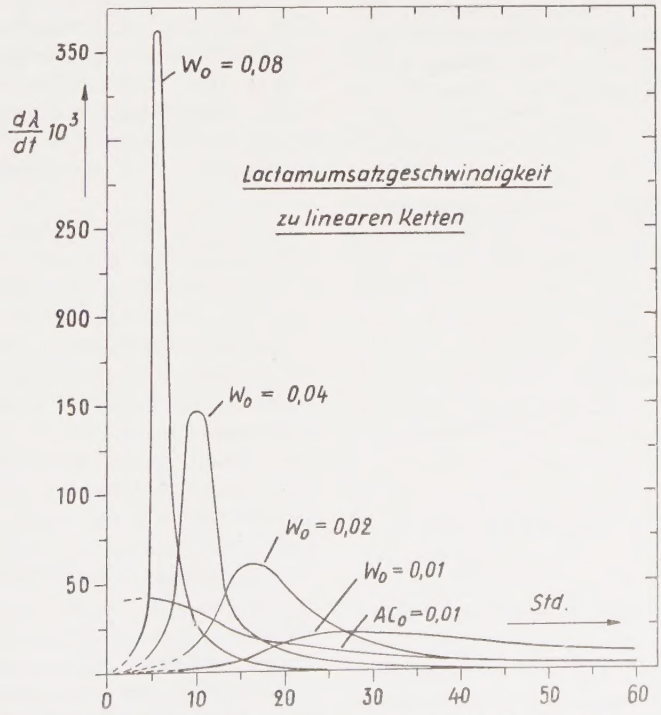


Abb. 4.: Geglättete experimentelle $d\lambda/dt$-Zeit-Funktionen für verschiedene Anfangswassermengen W_0 und für die Anfangs-Aminocapronsäurekonzentration $AC_0 = 0{,}01$ bei 220°

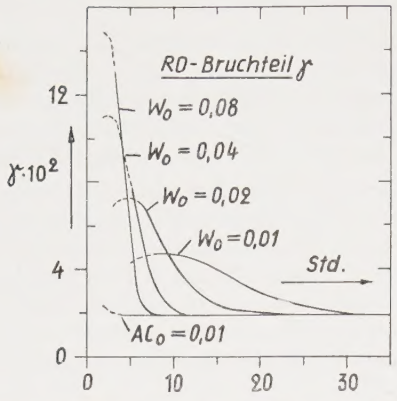


Abb. 5: Geglättete experimentelle Werte des Ringoligomerenbruchteiles γ als Zeitfunktionen für verschiedene Anfangswassermengen W_0 und für die Anfangs-Aminocapronsäurekonzentration $AC_0 = 0{,}01$ bei 220°

handen, die Umsatzfunktion ist also im Gegensatz zu Wasser keine Wendepunktskurve, sondern sie verläuft über den gesamten meßbaren Bereich zur Zeitabszisse konkav. Die maximale Umsatzgeschwindigkeit liegt hier bei sehr kleinen Reaktionszeiten und ist größer als die derselben Menge Wasser (0,01 Mol pro Mol Lactam). Nach hinreichend langer Reaktionszeit werden sämtliche Umsatzfunktionen konstant (Gleichgewicht), wobei die Umsatzfunktionen gleicher Anfangsmolzahlen Wasser und Aminocapronsäure ineinander übergehen. Die den Gleichgewichtsumsätzen zu Grunde liegenden Gesetzmäßigkeiten sind bereits in der 4. Mitteilung ausführlich behandelt worden.

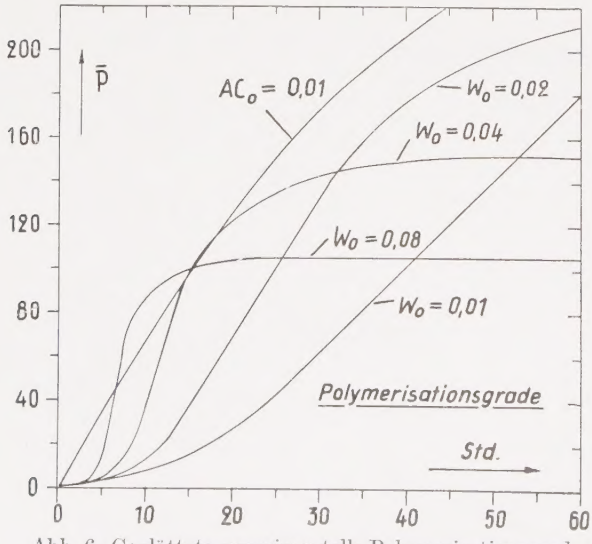


Abb. 6: Geglättete experimentelle Polymerisationsgrad-Zeit-Funktionen $\bar{P}$ (t) für verschiedene Anfangswassermengen W_0 und für die Anfangs-Aminocapronsäurekonzentration $AC_0 = 0{,}01$ bei 220°

b) Die Gehalte der Polymerisate an Ringoligomeren zeigen als Zeitfunktionen einen den Lactamumsatzfunktionen ähnlichen Verlauf. In Abb. 5 sind die Werte des Ringoligomerenbruchteiles γ als Zeitfunktionen dargestellt. Offenbar als eine Folge des Verdünnungsprinzips durchläuft γ zu Beginn der Reaktion ein Maximum, fällt dann jedoch schnell auf einen niederen konstanten Wert ab. Bei AC-Zusatz ist γ über den gesamten meßbaren Bereich praktisch konstant.

c) Die zeitlichen Polymerisationsgradfunktionen (Abb. 6) zeigen dieselben charakteristischen Merkmale wie die Lactamumsatzfunktionen. Auch hier unterscheidet sich die Aminocapronsäure-Polymerisation von der Wasser-Polymerisation durch das Fehlen einer Induktionsperiode. Der monotone Anstieg der Polymerisationsgrade, der mit dem Umsatzverlauf parallel geht und erst zusammen mit demjenigen des Umsatzes Null wird, ist der typische Polymerisationsgradanstieg einer Polykondensationsreaktion. Ebenso wie das Anwachsen des Umsatzes erfolgt auch das des Polymerisationsgrades erheblich schneller, wenn zu Reaktionsbeginn die zugegebene Wassermenge durch die äquivalente Menge Aminocapronsäure ersetzt wird; das ist der als solcher bekannte Effekt aller Einbaukatalysatoren, zu denen auch die Aminocapronsäure gehört.

Wie die Umsatz-Endwerte lassen sich auch die Polymerisationsgrad-Endwerte durch die Gesetze eines Polykondensationsgleichgewichtes beschreiben (4).

d) Die zeitlichen Kettenzahlkurven (Abb. 7) durchlaufen bei der Polymerisation mit Wasser Maxima (10), die sich mit zunehmenden Wassergehalten nach immer kürzeren Reaktionszeiten verschieben und dabei schmaler und höher werden. Die Kettenzahlkurven der Wasserpolymerisation besitzen mindestens drei Wendepunkte, von denen der bei der kürzesten Reaktionszeit noch meßbare besonders interessant ist. Er ist als ein mit der Aminocapronsäurekonzentration (vgl. Abb. 8) zusammenhängendes verdecktes Maximum aufzu fassen. Da diese Wendepunkte an der Grenze der noch sicher meßbaren Bereiche liegen, suchten wir nach einer unabhängigen Bestätigung durch eine direkte Messung. Diese ergab sich wieder aus Leitfähigkeitsmessungen (6), aus denen auch her-

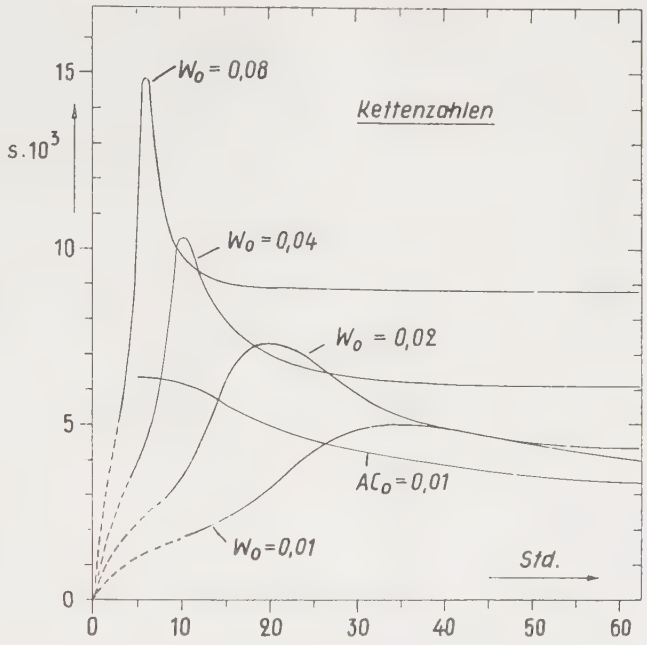


Abb. 7: Geglättete experimentelle Kettenzahl-Zeit-Funktionen $s(t)$ für verschiedene Anfangswassermengen W_0 und für die Anfangs-Aminocapronsäurekonzentration $AC_0 = 0{,}01$ bei 220°. — — — = Unsicherheitsbereiche der Messungen

vorging, daß der Wendepunkt nicht durch die Anheizperiode hervorgebracht wird, wenn auch ein gewisser Einfluß auf seine Lage vorliegt.

Bei der Polymerisation mit Aminocapronsäure zeigen die Messungen, daß die

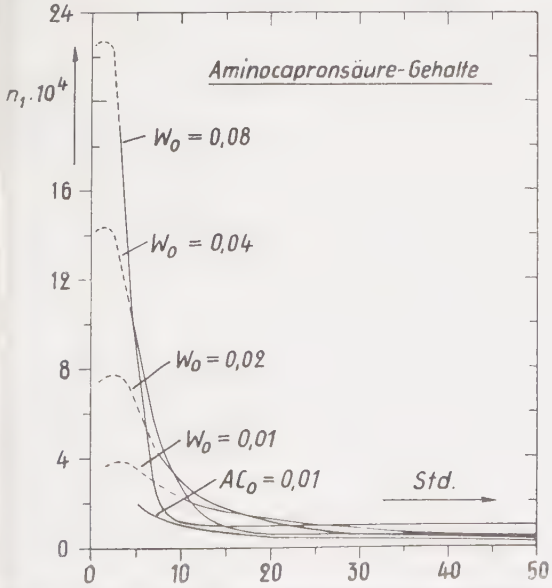


Abb. 8: Geglättete experimentelle Aminocapronsäure-Zeit-Funktionen $n_1(t)$ bei Annahme einer Normalverteilung für verschiedene Anfangswassermengen W_0 und für die Anfangs-Aminocapronsäurekonzentration AC_0 0,01 bei 220°. — — — = Unsicherheitsbereiche der Messungen

Aminocapronsäure im Anfangsbereich der Reaktion oberhalb von $t = 5$ Std gegenüber derselben Molmenge Wasser eine über längere Zeit bestehenbleibende wesentlich höhere Kettenzahl erzeugt, in der jedoch nur eine verhältnismäßig geringe Anzahl von Aminocapronsäuremolekülen enthalten ist (vgl. Abb. 8). Aus diesem Befund heraus läßt sich die Wirkungsweise aller „Einbaukatalysatoren" verstehen. Als Einbaukatalysatoren wirken alle mehrfunktionellen kondensationsfähigen Stoffe, meist Carbonsäuren, Stoffe also, die mit Aminocapronsäure reagieren. Legt man die in der 4. Mitteilung betrachtete Kondensationsvorstellung

a) Caprolactam + $H_2O \rightleftharpoons$ Aminocapronsäure
b) $-NH_2 + -COOH \rightleftharpoons NHCO- + H_2O$ [5]

zu Grunde, so würde die Wirkungsweise der Einbaukatalysatoren nun primär darin bestehen, daß sie in dem Gleichgewicht (5a) die Aminocapronsäure abfangen, auf deren Anwesenheit (Konzentration einige 10^{-4} Mole/Mol Gesamtlactam, Tabelle 3) der Lactamumsatz offenbar äußerst empfindlich anspricht. Bei Zusätzen von Aminocapronsäure ist also im Grunde nicht diese selbst Katalysator, sondern die innerhalb von Minuten gebildete hohe Anzahl von Endgruppen, die den Ketten mit P_n 1 angehören. Zwanglos erklärt sich hieraus, daß auch „Vorpolymerisat" entsprechende

einbaukatalytische Eigenschaften besitzt. Schließlich erklärt sich aus diesen Befunden, daß die Anheizperiode und die Homogenität der Gemische (besonders zu Reaktionsbeginn) einen wesentlichen und bleibenden Einfluß bis weit in den nachfolgenden Reaktionsablauf hinein ausüben (6).

In der späteren 7. Mitteilung werden wir auf der Grundlage der Vorstellung (5) eine weitergehende reaktionskinetische Analyse der Versuchsdaten ausführen. Dabei wird sich ergeben, daß die möglichen Umamidierungsreaktionen mit berücksichtigt werden müssen und daß eine eigenkatalytische Beeinflussung der Polymerisation durch Endgruppen vorliegt.

Zwischen dem Institut für Celluloseforschung der AKU in Utrecht (Dr. P. H. Hermans), dem Kunststoffen Instituut TNO in Delft (Professor Dr. A. J. Staverman) und unserem eigenen Forschungsinstitut der VGF (Dr. E. Heisenberg) hat ein Austausch von Forschungsergebnissen und Gedanken über die ε-Caprolactampolymerisation stattgefunden. Für die fruchtbaren Diskussionen möchten Herrn Dr. Heisenberg und ich insbesondere Herrn Dr. Hermans und seinen Mitarbeitern danken.

Für die Genehmigung zur Veröffentlichung der vorliegenden Arbeit möchte ich dem Vorstand der „Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG.", Wuppertal, auch an dieser Stelle danken.

Zusammenfassung

Die Bildungskinetik des Poly-ε-Caprolactams wird experimentell bei 220° in Gegenwart von 0,01, 0,02, 0,04 und 0,08 Mol Wasser und von 0,01 Mol ε-Aminocapronsäure pro Mol Gesamtlactam zu Reaktionsbeginn untersucht. Die Meßergebnisse werden in Tabellen und vergleichend in Abbildungen dargestellt und diskutiert.

Bei Wasser als Reaktionskomponente sind die Lactamumsatz- und Polymerisationsgrad-Zeit-Funktionen Wendepunktsfunktionen, in denen eine Induktionsperiode der Reaktion zum Ausdruck kommt; bei Aminocapronsäure als Reaktionskomponente ist eine Induktionsperiode meßbar nicht vorhanden, beide Funktionen verlaufen über den meßbaren Bereich konkav gegen die Zeitabszisse. Die Kettenzahl-Zeit-Funktionen durchlaufen bei Wasser ein Maximum und besitzen drei Wendepunkte; mit steigenden Wassermengen verschieben sich die Maxima nach kürzeren Reaktionszeiten und werden höher und schmaler; bei Aminocapronsäure liegt gegenüber der gleichen Anfangsmenge Wasser über einen relativ großen Anfangsbereich eine wesentlich größere Kettenzahl vor, die jedoch nicht durch einen erhöhten Aminocapronsäureanteil zu deuten ist. Aus diesem Befund heraus wird eine Erklärung für die Wirkungsweise allgemein von sog. Einbaukatalysatoren hergeleitet.

Die Polymerisationsreaktion endet in einem Gleichgewicht. Die Reaktionsverläufe bei Wasser und bei derselben Anfangsmenge Aminocapronsäure in Molen erreichen im Gleichgewicht gleiche Werte.

Schrifttum

1) DP. Nr. 904 948 vom 23. 10. 1942 (Textilfaser-AG., Bobingen). US-Patent Nr. 2647 105 vom 28. 7. 1953 (Du Pont); Bios Final Report **1472**, 15; O. Wichterle, Faserforschg. und Textiltechnik **6**, 237 (1955); P. H. Hermans (Privatmitteilung).

2) 2. Mitteilung: F. Wiloth, Makromol. Chem. **15**, 98 (1955).

3) 3. Mitteilung: F. Wiloth, Makromol. Chem. **15**, 106 (1955).

4) 4. Mitteilung: F. Wiloth, Z. physikal. Chemie, **N. F. 5**, 66 (1955).

5) DRP. Nr. 748 253 vom 1. 6. 1938 und nach eigenen bisher nicht veröffentlichten Versuchen.

6) Vgl. hierzu die nachfolgende 6. Mitteilung in dieser Zeitschrift, Kolloid-Z., **143**, 138 (1955).

7) 1. Mitteilung: F. Wiloth, Makromol. Chemie **14**, 156 (1955).

8) A. Matthes, Makromol. Chem. **5**, 165 (1950); Chem. Technik **4**, 129 (1952); Faserforschg. und Textiltechnik **6**, 252 (1955); H. Ludewig, Kunststoff-Techn. **1**, 523 (1952).

9) Neuere Untersuchungen über die Bildungskinetik des Poly-ε-caprolactams in Gegenwart wechselnder Mengen Wasser sind auch von einer kombinierten holländischen Arbeitsgruppe (Kunststoffen Instituut TNO in Delft und Institut für Celluloseforschung der AKU in Utrecht) ausgeführt worden (Privatmitteilung).

10) Wir haben hierauf schon früher hingewiesen: F. Wiloth, Vortrag auf dem erweiterten makromolekularen Kolloquium in Freiburg i. B. im April 1953.

Aus dem Forschungsinstitut der Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG., Werk Obernburg (Main)

Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser

6. Mitteilung: Messung der elektrischen Leitfähigkeit während der Polymerisation von ε-Caprolactam in neutralem Medium*)

Von Fritz Wiloth und Werner Dietrich

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Juli 1955)

Im Zusammenhang mit unseren chemisch-analytischen Messungen über die Kinetik der ε-Caprolactampolymerisation*) war es wünschenswert, den zeitlichen Verlauf der Endgruppenkonzentration („Kettenzahl") mit einer von der chemischen Untersuchung unabhängigen Methode während der Polymerisation zu messen, möglichst ohne diese zu unterbrechen.

*) 5. Mitteilung: F. Wiloth, Kolloid-Z. **143**, 129 (1955).

Die genannte Forderung ergab sich zunächst aus folgenden beiden Gründen: 1. Neben der Bestätigung der gefundenen (1) Kettenzahlmaxima als solcher erhält die kinetische Analyse eine erheblich sicherere Grundlage, wenn die Lage der Kettenzahlmaxima durch eine sich direkt über den gesamten Reaktionsverlauf erstreckende Meßmethode gesichert werden kann. 2. Aus theoretischen Gründen ist der Verlauf der Kettenzahl im Anfangsbereich der Reaktion von besonderem Interesse. Gerade in diesem Bereich aber sind die chemisch-analytischen Methoden der kleinen Umsatzzahlen wegen mit hohen prozentualen Meßfehlern behaftet. So fanden wir (1) an der Grenze der noch sicher meßbaren Bereiche im Kettenzahlverlauf experimentell eine „Schulter", für deren Vorhandensein auch die bisher ausgeführten Integrationen**) theoretische Anhaltspunkte ergeben haben. Für die Deutung des Reaktionsmechanismus wurde damit die Bestätigung der Schulter durch eine unabhängige und in diesen Bereichen genauere Meßmethode zu einer vordringlichen experimentellen Aufgabe.

Als eine solche unabhängige Untersuchungsmethode wählten wir die Messung der elektrischen Leitfähigkeit während der Polymerisation (2). Da man die Endgruppen der linearen Ketten im wesentlichen als die Träger der elektrischen Leitfähigkeit ansehen kann, so sollten aus dem Gang der Leitfähigkeit Aussagen über den zeitlichen Verlauf der Kettenzahl während der Polymerisation erwartet werden können. Diese Vermutung hat sich bestätigt.

Die ohne eine Unterbrechung der Reaktion vor sich gehende Messung der elektrischen Leitfähigkeit hat sich über die oben erwähnten Ziele hinaus dazu als geeignet erwiesen, eine Anzahl weiterer Fragen mit relativ geringem experimentellem und zeitlichem Aufwand zu untersuchen. So konnte im Hinblick auf die früher (1) häufig gefundenen Schwankungen bei den chemisch-analytisch bestimmten Meßpunkten geprüft werden, wo Störungen in die Reaktion eintreten und wie diese den Reaktionsverlauf verändern. Es wurden ferner der Einfluß der Länge der Anheizperiode, der Reaktionstemperatur und der Homogenität der Schmelzen auf die Lage der Kettenzahlmaxima vergleichend untersucht.

**) Vergl. hierzu spätere Mitteilungen.

Über die erwähnten Untersuchungen und ihre Ergebnisse wird im folgenden berichtet.

A. *Allgemeiner Teil*

1. *Konduktometrischer und chemisch-analytischer Kettenzahlverlauf*

Entsprechend unseren früheren Versuchen (1) wurden die konduktometrischen Messungen bei Systemen aus 1 Mol Caprolactam, 0,01, 0,02, 0,04 und 0,08 Mol Wasser sowie aus 1 Mol ε-Caprolactam und 0,01 Mol ε-Aminocapronsäure im allgemeinen bei 220° C ausgeführt.

Wie in Abschnitt 2 gezeigt wird, besitzen die Länge der Anheizperiode und die Durchmischung der Polymerisationsansätze einen nicht unwesentlichen Einfluß auf den Verlauf der Polymerisation. Für die in diesem Abschnitt mitgeteilten Ergebnisse wurde zur Angleichung an die früher (1) beschriebenen Versuche das folgende Verfahren angewendet: Die Rohre wurden in einem Wasserbad auf ca. 90° erwärmt, gut durchgeschüttelt und in den auf 220° vorgeheizten Ofen gebracht; Temperaturmessungen unmittelbar an der Wand der Reaktionsgefäße zeigten, daß die Rohre innerhalb von 15 Minuten 215° erreichten und nach 30—40 Minuten die Reaktionstemperatur von 220° angenommen hatten. Während der Reaktion selbst wurde nicht geschüttelt.

In Abb. 1 sind die Versuchsergebnisse über den zeitlichen Verlauf der Leitfähigkeit während der Polymerisation von Caprolactam mit 0,01, 0,02 0,04 und 0,08 Mol Wasser bei 220° zusammengestellt. Die dargestellten Kurven sind für die verschiedenen Wassergehalte durch mehrfache Messungen sichergestellt worden. Der allgemeine Verlauf der Leitfähigkeitskurven für die verschiedenen Wassergehalte ist jeweils der gleiche, mit einem ausgeprägten Maximum und drei Wendepunkten, von denen einer bei kurzen Reaktionszeiten liegt. Das Maximum wird bei zunehmendem Wassergehalt höher und steiler und rückt nach kürzeren Zeiten. Ein Vergleich mit dem chemisch gemessenen Kettenzahlverlauf*) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung des durch die Leitfähigkeitsmessung erhaltenen Reaktionsverlaufes mit dem bei der chemischen Untersuchung gefundenen. Die zeitliche Lage der Maxima wird

*) Vergl. 5. Mitteilung, (voranstehende Arbeit) Kolloid-Z. **143**, 129 (1955), dortige Abb. 7 (S. 137)

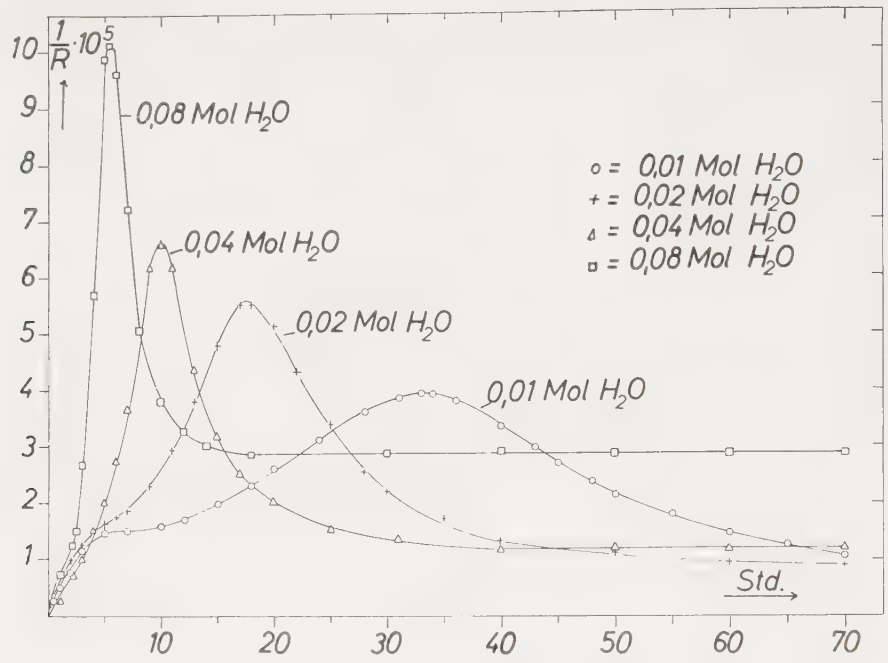


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während der Polymerisation von ε-Caprolactam mit verschiedenen Wassermengen bei 220° C

bei beiden Meßmethoden innerhalb der Fehlergrenzen gleich gefunden. Nach dem Durchlaufen der Maxima nimmt die Leitfähigkeit jedoch stärker ab, als es allein der abnehmenden Kettenzahl entsprechen würde. Besonders deutlich geht dies aus Abb. 2 hervor, in der für 0,01 Mol Wasser der „chemische" und der „konduktometrische" Kettenzahlverlauf zusammen aufgetragen sind, und zwar so, daß durch eine Maßstabsänderung die Ordinaten der Maxima zusammenfallen.

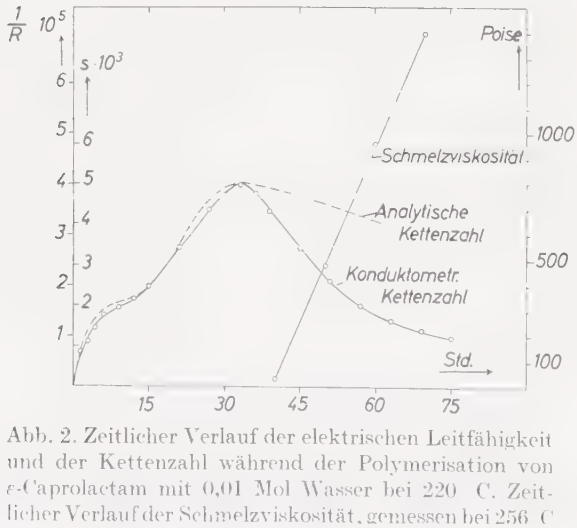


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und der Kettenzahl während der Polymerisation von ε-Caprolactam mit 0,01 Mol Wasser bei 220 C. Zeitlicher Verlauf der Schmelzviskosität, gemessen bei 256 C

Die Annahme liegt nahe, daß das Absinken der konduktometrischen Kettenzahl gegenüber der analytisch gefundenen hervorgerufen wird durch die ansteigende Viskosität der Polymerisate. In getrennten Versuchsreihen wurde daher die Schmelzviskosität der Reaktionsgemische für 0,01 und 0,02 Mol Wasser gesondert gemessen. In Abb. 2 ist der Verlauf der Schmelzviskosität (gemessen bei 256°, vergl. den experimentellen Teil, Tabelle 1) für 0,01 Mol Wasser mit eingetragen. Zusammenfallend mit dem Absinken der konduktometrischen Kettenzahl steigt die Viskosität der Schmelzen tatsächlich kurz oberhalb des Kettenzahlmaximums im Bereich von 40 bis 60 Stunden um ca. 3 Größenordnungen (3), was nicht ohne Einfluß auf die Leitfähigkeit der Schmelzen bleiben kann. Abb. 2 zeigt im besonderen noch die gute Übereinstimmung des chemisch ermittelten Kettenzahlverlaufs und der Leitfähigkeit bis zum Erreichen des Maximums. In diesem Bereich gibt die Leitfähigkeitsmessung den genauen Kettenzahlverlauf wieder und führt damit als eine von der analytischen Untersuchung unabhängige Methode zu Aussagen über die Kinetik der Polymerisation.

Der besonders interessierende Anfangsverlauf der Reaktion ist mit sämtlichen Meßpunkten noch einmal gesondert in

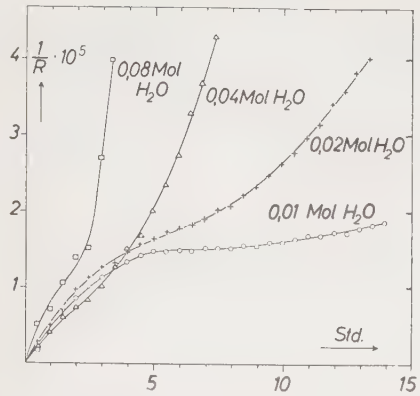


Abb. 3. Anfangsverlauf der elektrischen Leitfähigkeit während der Polymerisation von ε-Caprolactam mit verschiedenen Wassermengen bei 220° C

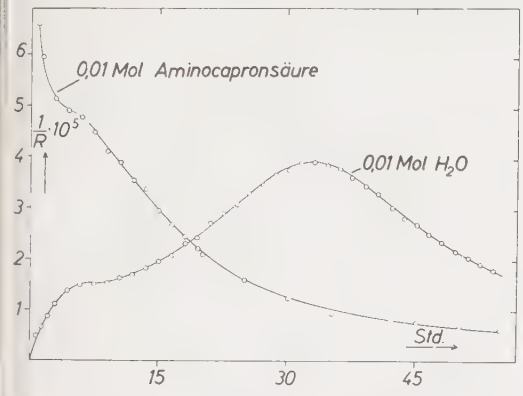


Abb. 4. Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während der Polymerisation von ε-Caprolactam und 0,01 Mol ε-Aminocapronsäure bei 220° C

Abb. 3 dargestellt. Aus den Messungen ist eindeutig zu sehen, daß die Leitfähigkeitskurven bei kurzen Reaktionszeiten einen Wendepunkt (Schulter) besitzen. Dieses Anlaufstadium der Reaktion ist bei Wassergehalten von 0,01 und 0,02 Mol über mehrere Stunden sehr ausgeprägt vorhanden, verkürzt sich bei 0,04 und 0,08 Mol Wasser und wird dadurch etwas verwaschener. Der in Abb. 3 gezeigte Reaktionsbeginn wurde durch wiederholte Messungen sichergestellt, bei denen jeweils vor Beginn der Polymerisation durch Schütteln des auf 0° vorgeheizten Reaktionsgefäßes eine homogene Verteilung des Wassers in der Lactamschmelze gewährleistet war.

Einen anderen Kettenzahlverlauf zeigt die Polymerisation von Caprolactam mit Aminocapronsäure. Abb. 4 zeigt den Polymerisationsverlauf bei 0,01 Mol Aminocapronsäure im Vergleich mit 0,01 Mol Wasser. Die Leitfähigkeit, d. h. im chemischen Ablauf betrachtet die Kettenzahl, hat bei Aminocapronsäure mit dem Annehmen der Reaktionstemperatur ihren größten Wert und sinkt dann laufend ab. Auch dieser Befund stimmt mit den chemischen Messungen (1) gut überein.

2. *Einflüsse auf den Polymerisationsverlauf*

a) Einfluß der Anheizzeit

Die oben beschriebenen Versuche, bei denen Anheizzeiten von 30—40 Minuten vorlagen, könnten zu der Vermutung Anlaß geben, daß insbesondere die bei den verschiedenen Wassergehalten gemessene Schulter im Kettenzahlverlauf eine Folge der Vorgänge während dieser Anheizzeit sein könnte. Es war also die Frage zu klären, ob eine wesentlich verkürzte Anheizzeit den Kettenzahlverlauf im Anfangsstadium der Reaktion prinzipiell verändern kann und ob ein merkbarer Einfluß der Anheizzeit auf den weiteren Reaktionsverlauf vorliegt.

Es wurde deshalb für 0,01 Mol Wasser die Polymerisation im Dampf eines Gemisches von o- und p-Dibrombenzol (220°) nochmals gesondert (wieder mit gut homogenisierten Schmelzen) durchgeführt. Die Anheizzeit beträgt hier maximal 15 Minuten. In Abb. 5 ist das Ergebnis dargestellt. Der prinzipielle Reaktionsverlauf bleibt auch hier bei verkürzter Anheizzeit unverändert, insbesondere tritt die Schulter auch hier wieder auf. Die Gesamtreaktion verläuft jedoch mit höherer Geschwindigkeit; einer Verkürzung der Anheizzeit um 15—25 Minuten entspricht eine Verschiebung des Kettenzahlmaximums um mehrere Stunden gegen kürzere Reaktionszeiten hin; die verkürzte Anheizzeit besitzt selbst noch oberhalb des Kettenzahlmaximums auf den weiteren Reaktionsverlauf

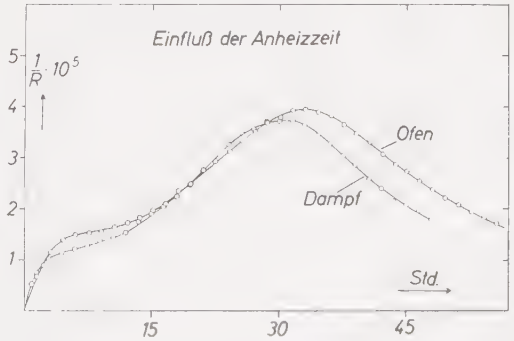


Abb. 5. Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während der Polymerisation von ε-Caprolactam mit 0,01 Mol Wasser bei zwei verschiedenen Anheizzeiten.

einen Einfluß, der sich bei chemisch-analytischen Messungen bemerkbar machen wird. Entsprechendes gilt auch für höhere Wassergehalte. Angaben über die Anheizzeiten sind daher für die Gültigkeit und Reproduzierbarkeit kinetischer Daten wesentlich.

b) Einfluß der Reaktionstemperatur

Da die Polymerisationstemperatur von 220° in Schmelzpunktnähe liegt, könnten im kinetischen Verlauf möglicherweise Besonderheiten auftreten. Um das nachzuprüfen, wurden Polymerisationen mit 0,01 Mol Wasser auch bei 239 und 260° vergleichend durch Leitfähigkeitsmessung verfolgt. Die Ergebnisse (Abb. 6) zeigen eine starke Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Reaktionstemperatur. Der prinzipielle Ablauf der Reaktion bleibt aber in allen Einzelheiten der gleiche.

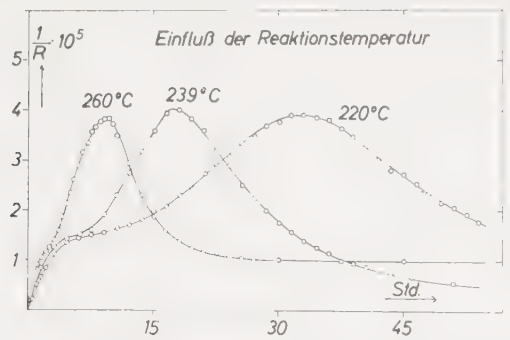


Abb. 6. Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während der Polymerisation von ε-Caprolactam und 0,01 Mol Wasser bei verschiedenen Temperaturen

c) Einfluß der Homogenität der Schmelzen

Die nachstehenden Versuchsergebnisse zeigen, daß eine homogene Durchmischung der Reaktionsansätze besonders zu Beginn der Reaktion für die Reproduzierbarkeit der Messungen notwendig ist. Aus den früher bei analytisch bestimmten kinetischen Meßpunkten häufig gefundenen Schwankungen wurde schon vermutet, daß bei nicht homogener Schmelze die örtlich erhöhte Wasserkonzentration eine solche Schwankung hervorrufen kann. Hierdurch wird nämlich eine überhöhte Aminocapronsäurekonzentration auftreten, die sich auch im weiteren Polymerisationsverlauf auswirken kann. Zur Klärung dieser Frage brachten wir die gefüllten Reaktionsrohre

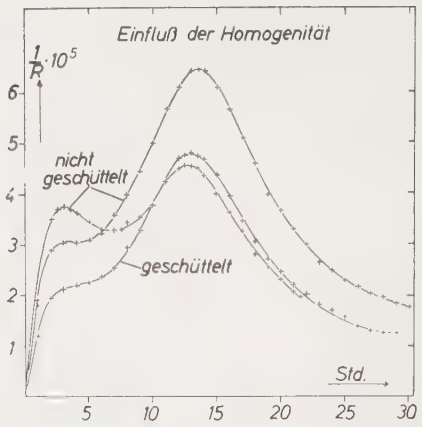


Abb. 7. Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit bei Polymerisationen von ε-Caprolactam mit 0,02 Mol Wasser bei 223° C. Reaktionsbeginn bei nichthomogener Schmelze

ohne vorheriges Aufschmelzen und Schütteln direkt in den Dampf von siedendem Salicylsäuremethylester (223°). Dadurch sollte mit einer kürzeren Anheizzeit eine homogene Wasserverteilung durch Wärmekonvektion möglichst vermieden werden. Die Messungen für drei solche Polymerisationen mit einem Wassergehalt von 0,02 Mol pro Mol Lactam gibt Abb. 7. Die Leitfähigkeitskurven zeigen ein stark voneinander abweichendes Verhalten, das sich besonders zu Beginn der Reaktion bemerkbar macht. Anstelle des bei homogener Schmelze auftretenden Anfangsverlaufes mit einer Schulter kann sogar ein Vormaximum bei kurzen Reaktionszeiten auftreten.

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß Inhomogenitäten innerhalb der Schmelzen zu sehr beträchtlichen Abweichungen zwischen den einzelnen Reaktionsverläufen führen können. Die Möglichkeit, durch Leitfähigkeitsmessungen den gesamten Reaktionsablauf einer einzelnen Polymerisation verfolgen zu können, zeigt, daß der Einfluß eines inhomogenen Ausgangsgemisches nicht auf einen engen Anlaufbereich der Reaktion beschränkt bleibt, sondern (ähnlich wie bei dem Einfluß der Anheizzeit) auf einen weiten Bereich des nachfolgenden Reaktionsverlaufes einwirkt.

3. *Zusammenfassung der Ergebnisse*

1. Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit während der Polymerisation von ε-Caprolactam und Wasser gestatten mit einer von der chemischen Untersuchung unabhängigen Methode den zeitlichen Kettenzahlverlauf eines einzelnen Reaktions-

blaufes zu verfolgen. Der zeitliche Verauf der Leitfähigkeit ist in guter Übereinimmung mit dem durch die chemische ntersuchung ermittelten Kettenzahlverauf. Beide Methoden führen zum gleichen rgebnis über den kinetischen Verlauf der olymerisation.

2. Durch die Leitfähigkeitsmessung onnte gesichert werden, daß die Kettenahlkurven bei kurzen Reaktionszeiten nen Wendepunktsverlauf (Schulter) betzen. Dieser Anfangsverlauf der Reaktion ird nicht durch das notwendige Vorhanensein einer gewissen Anheizperiode verrsacht.

3. Die Untersuchung der Polymerition von ε-Caprolactam mit Wasser bei erschiedenen Reaktionstemperaturen zeigt it Erhöhung der Temperatur eine starke unahme der Reaktionsgeschwindigkeit. er allgemeine kinetische Ablauf der Reakon bleibt jedoch in allen Einzelheiten der eiche.

4. Die Polymerisation von ε-Caprolactam it ε-Aminocapronsäure zeigt einen andeen Kettenzahlverlauf als die Polymerisaon mit Wasser. Die Leitfähigkeit (Kettenahl) hat mit Einstellung der Reaktionsmperatur ihren größten Wert und sinkt ann monoton ab.

5. Die Anheizperiode der Reaktion ist uf den charakteristischen zeitlichen Verauf der Kettenzahlkurven zwar ohne Einuß, beeinflußt jedoch die Geschwindigeit der Reaktion und damit sämtliche netischen Daten nicht unbeträchtlich.

6. Es ist notwendig, bei Reaktionsbeginn on einer homogenen Wasserverteilung in er Schmelze auszugehen, da sonst die nzelnen Polymerisate ein stark voneinder abweichendes Verhalten insbesondere den ersten Reaktionsstunden zeigen, das ch bis weit in die Reaktion hinein berkbar macht und eine reproduzierbare essung nicht ermöglicht.

Experimenteller Teil

Polymerisation

Die Polymerisation erfolgte unter Stickstoffatmohäre in abgeschmolzenen Röhren aus Jenaer Glas ußendurchmesser 24 mm, Länge nach Abschmelzen 0 mm, Wandstärke 1 mm), jeweils mit 0,2 Mol Lactam. er weitere polymerisationstechnische Einzelheiten l. die Hinweise in der 5. Mitteilung (1). Während der olymerisation sind die Rohre nicht geschüttelt worden.

2. *Reinigung der Reaktionsgefäße*

Die mit den Elektroden versehenen Gefäße wurden mindestens 24 Std. mit Chromschwefelsäure gefüllt stehen gelassen (zugleich empfindliche Prüfung auf Dichtigkeit der Einschmelzstellen), dann mindestens 48 Std. in fließendem Wasser ausgewässert, mehrfach mit destilliertem Wasser gespült, nochmals 24 Std. in destilliertem Wasser unter mehrfacher Erneuerung des Wassers belassen und schließlich 48 Std. im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

3. *Leitfähigkeitsmessungen*

In die Reaktionsgefäße waren im unteren Drittel des von den Schmelzen erfüllten Raumes Platinelektroden eingeschmolzen. Die Meßflächen der Elektroden hatten eine Größe von 1 cm^2 und waren 1 cm voneinander entfernt, so daß die damit ermittelte Leitfähigkeit ungefähr der spezifischen Leitfähigkeit entspricht. Eine genaue Messung der spezifischen Leitfähigkeit ist für unsere Untersuchungen belanglos, da es uns hier nur auf den Vergleich und den zeitlichen Verlauf der Leitfähigkeiten bei den mit verschiedenen Wassergehalten durchgeführten Polymerisationen ankommt.

Die beiden Elektroden lagen bei der Messung an Wechselspannung von 40 Volt und 50 Hz. Der durch die Schmelze fließende Strom wurde mit einem Siemens Multizetschreiber über eine Reaktionsdauer von 80 Std. registriert. Dabei legte ein zeitlich ablaufender Kontakt alle 30 min die Spannung für 2 Minuten an die Elektroden, während dieser Zeit wurde die Stromstärke geschrieben. Aus den gemessenen Spannungs- und Stromwerten wurde dann die Leitfähigkeit für diesen Zeitpunkt ermittelt.

Sie berechnet sich zu

$$1/R \quad J/U \quad -\sigma\,[\Omega^{-1}].$$

4. *Polymerisationsofen*

Die Polymerisationen erfolgten in einem elektrisch beheizten Ofen, der durch Widerstandsthermometer über eine elektronische Regelung (Elnik-Regler der Firma Joens) gesteuert wurde. Die Schwankung der Temperatur betrug bei einer Schaltzeit von ungefähr 20 sec $\pm$ 0,5° C über die Reaktionszeit (bis zu 80 Std.). Außerdem wurde durch ein Widerstandsthermometer unmittelbar an der Wand des Reaktionsgefäßes die Temperatur gemessen. Dabei zeigte sich bei der Polymerisation von 220° C, daß die Rohre innerhalb 15 min 215° C erreichten und innerhalb 30—40 min die Reaktionstemperatur annahmen. Beim Einsetzen der Reaktionsgefäße verfuhren wir stets so, daß die Rohre in einem Wasserbad auf ungefähr 90° C erhitzt, dann gut geschüttelt und in den Ofen gebracht wurden.

5. *Messungen der Schmelzviskosität*

Zur Bestimmung der Schmelzviskosität wurden für 0,01 und 0,02 Mol Wasser besondere Versuchsreihen ausgeführt, wobei die Polymerisation jeweils nach der gewünschten Reaktionszeit abgebrochen wurde. Die Viskosität der Reaktionsgemische wurde bei 256° (siedendes Diphenyl) in einem Kämpf-Drehkörperviskosimeter bestimmt. Für die Messung wurde die Temperatur von 256° gewählt, da die Messung bei dieser Temperatur wesentlich genauer durchführbar war als bei der in Schmelzpunktnähe liegenden Reaktionstemperatur von 220° und da es für unsere Zwecke nur auf den wesentlichen Verlauf der Viskosität ankommt. Die gemessenen in Tabelle 1 zusammengestellten Werte besitzen lediglich orientierende Bedeutung.

Tabelle 1

Zeitlicher Verlauf der Viskosität bei den Polymerisationen mit 0,01 und 0,02 Wasser. Gemessen bei 256° C

	Viskosität in Poise	
Rk. Zeit Stunden	0,01 Mol H_2O	0,02 Mol H_2O
22	—	70
25	—	160
30	6	310
40	30	810
50	480	1700
60	960	—
70	1400	—
80	3000	—

Für höhere Wassergehalte waren wegen des starken Schäumens der Schmelzen Messungen unter Normaldruck nicht mehr möglich.

Für die Genehmigung zur Veröffentlichung der vorliegenden Arbeit möchten wir dem Vorstand der „Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.G.", Wuppertal, auch an dieser Stelle danken.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß sich durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit polymerisierender Caprolactamschmelzen der zeitliche Verlauf der Endgruppenzahl („Kettenzahl") unmittelbar verfolgen läßt. Der konduktometrische Kettenzahlverlauf entspricht für 0,01, 0,02, 0,04 und 0,08 Mol Wasser sowie für 0,01 Mol Aminocapronsäure dem chemisch-analytisch gefundenen Kettenzahlverlauf. Bis zum Erreichen des Kettenzahlmaximums läßt sich der Kettenzahlverlauf für beide Meßmethoden nahezu zur Deckung bringen; bei den Polymerisationen mit Wasser liegen daher auch die Kettenzahlmaxima zeitlich praktisch gleich. Das schon früher gefundene Auftreten einer „Schulter" im Kettenzahlverlauf des Anfangsstadiums wird durch die Leitfähigkeitsmessungen bestätigt. Bei längeren Reaktionszeiten macht sich bei den Leitfähigkeitsmessungen die stark ansteigende Viskosität der Schmelze bemerkbar.

Da durch die Leitfähigkeitsmessung der Verlauf einer Einzelpolymerisation ohne Reaktionsunterbrechung verfolgt werden kann, lassen sich gewisse Einflüsse auf den Reaktionsverlauf genauer untersuchen. Es werden untersucht der Einfluß der Anheizzeit, der Homogenität der Schmelzen zu Reaktionsbeginn und der Temperatur. Dabei ergeben sich Hinweise über die Ursachen gewisser Schwankungen in den chemisch-analytischen Meßdaten.

Schrifttum

1) Wiloth, F., Kolloid-Z. **143**, 129 (1955).
2) Aélion, R., Ann. chim. **3**, 5 (1948).
3) Schaefgen, J. R. und Flory, P. J., Amer. chem. Soc. **70**, 2709 (1948).

Aus dem Institut für Mechanik der Technischen Hochschule Aachen

Nichtstationäres Fließen hochviskoser Stoffe*)

Von Rolf Linder

(i. Fa. J. P. Bemberg AG. Wuppertal-Oberbarmen)

Mit 17 Abbildungen

(Eingegangen am 6. August 1955)

I. *Einleitung und Problemstellung*

Es ist bekannt, daß beim Fließen vieler hochviskoser Stoffe keine Proportionalität zwischen Schubspannung und Deformation besteht, also das Newtonsche Reibungsgesetz nicht gültig ist. Neben dieser Erscheinung kann z. B. an den beim Spinnprozeß der Kupferkunstseide verwendeten Cuoxam-Cellulose-Lösungen eine zeitliche Nachwirkung festgestellt werden, die im Couette-Viskosimeter dadurch in Erscheinung tritt, daß beim plötzlichen Entlasten des Drehkörpers ein Rückdrehen beobachtet wird. In engem Zusammenhang damit steht die Fadenverdickung kurz unterhalb der Spinnbrause, die für das Spinnen einer gleichmäßigen Fadendicke von Bedeutung ist. Eine weitere Erscheinung, die bei vielen hochviskosen Stoffen eine Rolle spielt, ist die Relaxation, d. h. das zeitliche Abnehmen der Spannung bei festgehaltener Verformung. Die vorliegende Arbeit bezweckt eine quantitative Erfassung dieser Erscheinungen auf der Grundlage reeller physikalischer Konstanten.

Diese Aufgabe konnte dadurch erfolgversprechend in Angriff genommen werden, daß zunächst ein Viskosimeter entworfen wurde, in dem die genannten Erscheinungen auftreten und auswertbar sind.

Es war eine neue Methode der Auswertung der Versuche weiter zu verwenden, um einmal bei der großen Zahl der Einflußgrößen den allgemeinst möglichen Überblick zu geben und andererseits, um auf reelle physikalische Konstanten zu kommen. Es muß unbedingt vermieden werden, die heute in der Viskosimetrie hochzäher Stoffe noch üblichen Scheingrößen zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens zu verwenden, weil sie zu Trugschlüssen führen. Die Methode, die den gestellten Ansprüchen entspricht, ist die Dimensions-

*) Teil der Dissertation des Verfassers, Rheinisch-Westfälische Techn. Hochschule Aachen 1955.

analysis. Sie wurde bereits vorgeschlagen (1) und mit Erfolg auf hochviskose Stoffe angewendet.

II. *Meßprinzip*

Eine einfache nichtstationäre periodische Scherbewegung kann man zweckmäßig nach dem Prinzip eines Couette-Viskosimeters mit zwangsläufig periodisch bewegtem Außen- und mitgeführtem Innenzylinder erzeugen. Diese Apparatur wurde von Fromm (2) benutzt, um die Frage zu entscheiden, ob es Stoffe gibt, die das Maxwellsche Gesetz bestätigen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung beruhen hauptsächlich auf Messungen mit Frequenzen, bei denen stets die leicht meßbare Phasenverschiebung von 90° zwischen den Zylindern auftrat. Es erschien aber notwendig, eine Meßapparatur zu bauen, mit der nicht nur mit einer, sondern mit verschiedenen Phasenverschiebungen und damit auch verschiedenen Frequenzen gemessen werden konnte. Dies wurde durch elastische Lagerung des Innenzylinders und eine neue Phasenbestimmungsmethode erreicht, Fromm benutzte dagegen die Trägheit des Innenzylinders.

An Hand der Abb. 1 soll das Meßprinzip beschrieben werden.

Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich zwischen zwei parallelen Platten P, die die gleiche periodische Bewegung bei regelbarer Frequenz und Amplitude ausführen. Zwischen diesem Plattenpaar, also innerhalb der Flüssigkeit, befindet sich eine dritte Platte Z, die durch eine elastische Rückstellkraft an eine Nullage gebunden ist und daher durch die von der Flüssigkeit ausgeübte Scherkraft ebenfalls eine periodische Bewegung ausführt. Durch Änderung der elastischen Rückstellkraft kann die Amplitude und Phase der Mittelplatte und damit die Scherbewegung geändert werden. Man hat dadurch die Möglichkeit, die Amplitude der Mittelplatte stets in einen für die Meßgenauigkeit günstigen Bereich zu bringen.

Gemessen werden einerseits die Ausschläge des zwangsläufig bewegten Plattenpaares und der durch die Flüssigkeit mitgenommenen Platte und andererseits die Phasenverschiebung φ der äußeren gegenüber der inneren Platte. Aus diesen Meßwerten kann man die Schubspannung, die proportional zu der Auslenkung der mittleren Platte ist und die Verformung als Differenz der beiden Ausschläge, bezogen auf die Spaltweite s, berechnen. Die für die theoretische Betrachtung wichtige Phasenverschiebung ψ zwischen Schubspannung und Verformung, die durch die in Wärme umgesetzte Bewegungsenergie bestimmt wird, ergibt sich ebenfalls aus den Meßwerten nach einer in V. durchgeführten Rechnung.

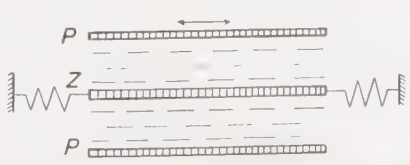


Abb. 1. Schematische Darstellung des Meßverfahrens

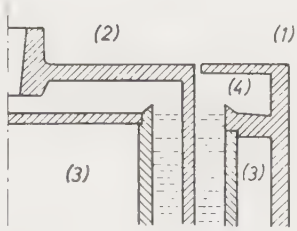


Abb. 2. Viskosimeter im Schnitt. (1) Schwingtopf, (2) Schwingglocke, (3) Temperiermantel, (4) Versuchsflüssigkeit

Das Schema der Abb. 1 läßt sich durch eine dem Couette-Viskosimeter ähnliche Apparatur verwirklichen. Das Plattenpaar wird durch einen Zylinder mit doppelten Wänden, die einen Ringspalt bilden, ersetzt. Dieser Zylinder sei als Schwingtopf [(1) in Abb. 2] bezeichnet. Ein zweiter zentrisch angeordneter Hohlzylinder, der als Schwingglocke [(2) in Abb. 2] bezeichnet wird, taucht in den mit der zu untersuchenden Substanz gefüllten Ringspalt ein, so daß zwei Spalte entstehen. Beide haben die gleiche Weite. Die Schwingglocke hängt an einem Torsionsstab, der die elastische Rückstellkraft erzeugt gemäß dem in Abb. 1 wiedergegebenen Schema.

Der Schwingtopf wird durch einen mechanischen Antrieb in eine regelbare, harmonische Drehbewegung versetzt, wobei die Schwingglocke infolge der Kraftübertragung durch die Flüssigkeit nach Größe und Phase verschiedene Schwingungen ausführt. Die Messung von Amplitude und Phase erfolgt optisch durch Spiegel. Ein Spiegel ist an der vertikalen Achse der Schwingglocke befestigt, während sich der andere Spiegel in unmittelbarer Nähe um eine horizontale Achse im gleichen Takt mit dem Schwingtopf bewegt. Ein Licht-

strahl wird an beiden Spiegeln reflektiert und auf einen Schirm geworfen, wo er eine Lissajousche Figur zeichnet. Aus der Form und Lage der in diesem Falle entstehenden Ellipsen (beide Schwingungen haben dieselbe Frequenz) kann die Amplitude der Schwingglocke und die Phasenverschiebung bestimmt werden.

Dieses übliche Verfahren ist nicht genau genug, weil es keine Vergleichsmöglichkeiten mit einer exakten Ellipse gibt, insofern als die Ellipse erst durch zwei Parameter bestimmt ist. Meist bekommt man Kurven, die nur entfernt an eine Ellipse erinnern und deutlich auf apparative Mängel hinweisen, ohne die Fehlerquelle erkennen zu lassen.

Deshalb wurde in neuartiger Weise der mit dem äußeren Schwingtopf gekoppelte Spiegel nicht durch eine starre Übersetzung mit dem Schwingtopf verbunden, sondern ein verstellbares Differentialgetriebe dazwischen geschaltet, um eine Verstellbarkeit des Phasenwinkels dieses Spiegels zu erreichen. So wurde es möglich, die beiden Spiegel stets mit gleicher Phase schwingen zu lassen und stets eine Gerade auf dem Bildschirm zu erhalten. Diese Gerade ist sehr genau kontrollierbar, so daß sich die kleinsten apparativen Mängel (Eigenschwingung von Apparateteilen, Spiel zwischen den Zahnrädern u. dgl.) erkennen lassen. Es gelang, diese Mängel vollständig auszuschalten.

III. *Aufbau der Meßapparatur*

Die verwendete Apparatur ist in Abb. 3 wiedergegeben. Ein Drehstrommotor (920 U/min) wirkt über ein regelbares Getriebe auf einen Exzenter, der mit dem Schwingtopf in Verbindung steht, und auf das Differentialgetriebe. Für die mechanische Übertragung der periodischen Bewegung vom Exzenter auf den Schwingtopf wurde eine Zahnstange eingebaut, die aus zwei gegeneinander verschiebbaren Längsteilchen besteht und in die Zähne eines auf der Achse des Schwingtopfes sitzenden Zahnrades eingreift. Durch Verstellen eines der beiden Teile senkrecht zur Zahnachse kann jedes Spiel zwischen den Zähnen der Stange und des Rades vermieden werden, was sich als wesentlich für die genaue harmonische Bewegung erwies.

Die eigentlichen Viskosimeterteile, also Schwingtopf, Schwingglocke und Torsionsstab sind in einem möglichst starren Gestell angeordnet. Um eine genau zentrische Lage der Schwingglocke zu gewährleisten, wurde eine Achse zur Führung aufgesetzt, die in einem Kugellager im Gestell läuft. Die dadurch entstehende minimale Reibung blieb stets unter 0,1% der durch die Flüssigkeit übertragenen Kraft und kann daher vernachlässigt werden. Ferner tragen die Innen- und Außenseiten des Schwingtopfes Temperiermäntel, die mit dem Wasser eines Thermostaten gespeist werden. Da der Temperaturabfall zwischen Thermostaten und Meßgerät weniger als 0,1° C war, wurde die Temperatur

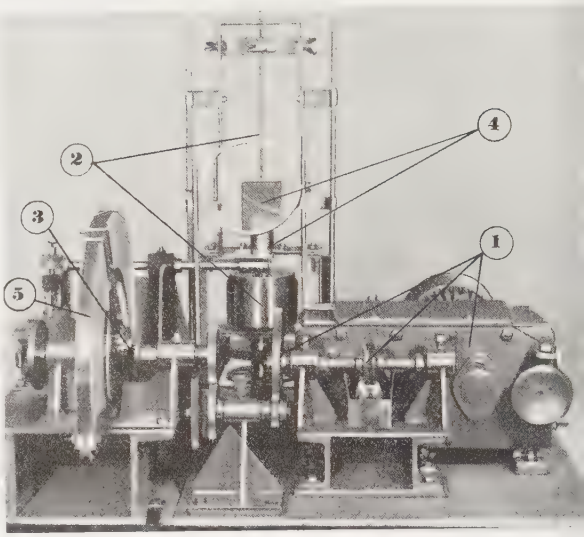


Abb. 3. Gesamtansicht der Meßapparatur für nichtstationäre Fließvorgänge. (1) Antriebsmechanismus, (2) Viskosimeter, (3) Differentialgetriebe, (4) Lichtzeigeranordnung, (5) Teilkreis.

im Thermostaten gemessen. Das Trägheitsmoment von Schwingglocke, Achse und Verschraubung wurde experimentell nach der Schwingmethode bestimmt.

Die Phasenmessung wird mit Hilfe eines Differentialgetriebes [(3) in Abb. 3], bei dem die Achse des mittleren Rades schwenkbar ist, durchgeführt. Jede Winkelverstellung dieser Achse, die an dem dafür vorgesehenen Teilkreis [(5) in Abb. 3] abgelesen wird, erzeugt zwischen den beiden waagerechten Achsen eine Phasendifferenz des doppelten Winkelbetrages.

Wie schon erwähnt, steht die eine waagerechte Achse in starrer Verbindung zum Antriebsmechanismus des Schwingtopfes, während die zweite Achse einen weiteren Exzenter trägt. Die von diesem Exzenter hervorgerufene peroidische Bewegung, deren Frequenz mit der des ersten Exzenters übereinstimmt, hinsichtlich der Amplitude jedoch unabhängig von diesem ist, wird durch eine Schubstange auf eine waagerechte Achse übertragen, die nahe dem oberen Ende der Schwingglockenachse endet und dort den Spiegel trägt. Man kann also dieser waagerechten Achse und also auch dem an ihr befestigten Spiegel mit Hilfe des Differentialgetriebes während der Messung kontinuierlich jede Phasenverschiebung gegenüber der periodischen Bewegung des Schwingtopfes erteilen und an dem Teilkreis ablesen.

Es kommt darauf an, am Teilkreis des Differentialgetriebes die Phase abzulesen, bei der der Lichtpunkt auf dem Schirm eine Gerade beschreibt. Die hierzu verwendete optische Anordnung zeigt Abb. 4.

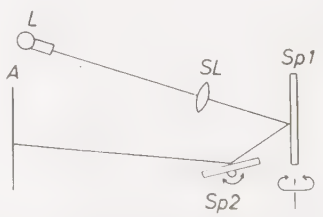


Abb. 4. Lichtzeigeranordnung am Schwingviskosimeter (schematisch).

Die Sammellinse SL und der Auffangschirm A sind so angeordnet, daß der Brennpunkt der Linse auf den Schirm fällt. $Sp\,1$ und $Sp\,2$ bedeuten die beiden Spiegel, die mittels des Differentialgetriebes stets auf eine gleichphasige Schwingung eingestellt werden.

IV. *Durchführung der Messung*

Vor jeder Messung werden die Amplitude a des Schwingtopfes und die Einstellungen am Teilkreis des Differentialgetriebes, die den Phasenverschiebungen 0 und 180° entsprechen, bestimmt. Zu diesem Zweck wird die Schwingglocke mit dem Schwingtopf starr gekoppelt, so daß der Lichtzeiger, der die Amplitude der Schwingglocke angibt, in diesem Falle zugleich die Amplitude des Schwingtopfes anzeigt. Infolge der starren Koppelung zwischen Schwingglocke und Schwingtopf ist die Phasenverschiebung zwischen den Bewegungen dieser beiden Körper gleich Null. Das Differentialgetriebe wird dann so eingestellt, daß auf dem Schirm eine Gerade erscheint, womit auf der Skala des Differentialgetriebes die Phasendifferenz Null festgelegt ist. Verändert man die Einstellung kontinuierlich, so erhält man schließlich auf dem Auffangschirm eine zweite Gerade, die die erste schneidet und deren Spiegelbild ist. Hierdurch wird auf der Skala des Differentialgetriebes die Phasendifferenz 180° festgelegt und damit durch Winkelteilung auch die Zwischenphasen. Die Bestimmung des Phasenwinkels konnte bis auf zehntel Grade genau durchgeführt werden.

Die Ausschläge des Schwingtopfes und der Schwingglocke wurden mit einer separaten Lichtzeigeranordnung auf einer in 138 cm Abstand vom Spiegel befindlichen Skala gemessen. Für die Amplitude des Schwingtopfes wurden auf der Skala etwa 25 cm gewählt. Die Ablesegenauigkeit betrug mindestens 1 mm.

Es sei noch bemerkt, daß sich Messungen mit nicht vollgefülltem Schwingtopf nur schlecht durchführen lassen. Infolge des Weißenberg-Effektes zieht sich die Flüssigkeit an der überragenden Fläche der Schwingglocke empor. Nur durch vollständige Füllung des Schwingtopfes und durch möglichst kurzzeitigen Betrieb der Meßapparatur kann dieser Effekt unterdrückt werden.

V. *Theoretische Ableitungen*

Im folgenden werden einige der bekannten Fließformeln unter der vereinfachten Annahme einer geradlinigen Couette-Strömung und eines über die Breite des Spaltes konstanten Geschwindigkeitsgefälles auf den vorliegenden Fall angewendet. Diese Voraussetzungen bedeuten eine hinreichend kleine Spaltweite im Vergleich zum Durchmesser des den Spalt begrenzenden Zylinders sowie die Vernachlässigung der Eigenträgheit der untersuchten Substanz.

In der Abb. 5 ist die unter diesen Annahmen zulässige Abwicklung des Spaltes nochmals dargestellt. u bedeutet den Ausschlag des erzwungen bewegten Schwingtopfes, x den durch die Scherkraft der Flüssigkeit erzeugten Ausschlag der elastisch gelagerten Schwingglocke. Eine Phasenverschiebung φ ist in dem Ausdruck für u berücksichtigt.

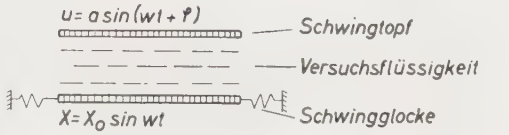


Abb. 5. Schematische Darstellung des Meßprinzips zur Erklärung der Meßgrößen: u Ausschlag des erzwungen bewegten Schwingtopfes; x Ausschlag der elastisch gelagerten Schwingglocke; s Spaltweite

Es ist zweckmäßig, zwischen den meßbaren Größen, den Amplituden a und x_0, der Kreisfrequenz ω, sowie der Phasenverschiebung φ zunächst einige Beziehungen herzuleiten, die unabhängig von einer vorausgesetzten Fließformel sind.

Die Newtonsche Bewegungsgleichung, angewendet auf die Schwingglocke, ergibt, wenn τ die an der Schwingglocke angreifende Schubspannung, F die benetzte Fläche der Schwingglocke, λx die elastische Rückstellkraft und m die reduzierte Masse des freischwingenden Systems bedeuten, die Beziehung

$$m\ddot{x} + \lambda x = \tau F. \qquad [1]$$

Setzt man für die Bewegung der Schwingglocke nach Abb. 5 $x = x_0 \sin \omega t$ in [1] ein, so erhält man durch Koeffizientenvergleich für die Amplitude der Schubspannung:

$$\tau_0 = x_0 \left(\frac{\lambda}{m} - \omega^2\right) \frac{m}{F}. \qquad [2]$$

Weiterhin werde die Scherung γ betrachtet. Diese ist als Differenz der harmonischen Ausschläge von Schwingtopf und Schwingglocke bezogen auf die Spaltweite s wieder eine harmonische Funktion der Zeit. Die Phasenverschiebung der Scherung γ gegenüber der Schubspannung τ, mithin auch gegenüber der Bewegung der Schwingglocke sei mit ψ bezeichnet.

Es gilt

$$\begin{aligned} s\gamma &= s\gamma_0 \sin(\omega t + \psi) = u - x \\ &= a \sin(\omega t + \varphi) - x_0 \sin \omega t. \end{aligned} \qquad [3]$$

Wendet man auf beiden Seiten das Additionstheorem der Winkelfunktionen an und führt Koeffizientenvergleich durch, so erhält man

$$s\gamma_0 \cos\psi = a \cos\varphi - x_0 \qquad [4]$$

$$s\gamma_0 \sin\psi = a \sin\varphi. \qquad [4a]$$

Die Division der beiden Gleichungen ergibt die Phasenbeziehung

$$\operatorname{ctg}\psi = \frac{a\cos\varphi - x_0}{a\sin\varphi}, \qquad [5]$$

die Addition der quadrierten Gleichungen die Amplitude der Scherung

$$\gamma_0 = \frac{1}{s}\sqrt{a^2 - 2\,a\,x_0\cos\varphi + x_0^2}\,. \qquad [6]$$

Mit Hilfe der Gleichungen [2], [5] und [6] lassen sich die Schubspannung τ, die Scherung γ und die Phasenverschiebung ψ aus den Meßwerten berechnen. Durch die folgenden Fließformeln wird jeweils ein bestimmter Zusammenhang zwischen diesen Größen angenommen.

A. Maxwellsche Fließformel

Die Maxwellsche Fließformel

$$\frac{\dot\tau}{G} + \frac{\tau}{GT} = \dot\gamma\,, \qquad [7]$$

in der G den Schubmodul und T die Relaxationszeit bedeuten, wird unter Zugrundelegung der Ansätze $\tau = \tau_0 \sin\omega t$ und $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t + \psi)$ integriert. Unter Berücksichtigung der Ausdrücke [2], [4], [5] folgt für die Relaxationszeit ($\varphi < 0$)

$$T = -\frac{\cos\varphi - x_0/a}{\omega\sin\varphi} \qquad [8]$$

und mit der Abkürzung $z = F/ms$ für den Schubmodul

$$G = \frac{1}{z}\,\frac{x_0\left(\frac{\lambda}{m} - \omega^2\right)}{\cos\varphi - \frac{x_0}{a}}\,. \qquad [9]$$

B. Eyringsche Fließformel

Die periodische Verformung

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t + \psi)$$

wird wieder als gegeben betrachtet, gesucht ist die rein periodische Lösung $\tau = f(t)$ der Eyringschen Fließformel

$$\frac{\dot\tau}{G} + C\,\mathrm{Sin}\,\frac{\tau}{A} = \dot\gamma \qquad [10]$$

in der A, C und G Stoffkonstante bedeuten. Als Näherungsverfahren bietet sich die Entwicklung in Fourier-Reihen an. Man kann τ als Fourier-Reihe ansetzen, also im Fall der ersten Näherung wieder $\tau = \tau_0 \sin\omega t$.

Die Fourier-Entwicklung von $\mathrm{Sin}\,\tau/A$ lautet nach den Jacobi-Angerschen Formeln*)

$$\mathrm{Sin}\,(c\sin\omega t) = 2\sum_{n=0}^{\infty} I_{2n+1}(ic)\sin(2n+1)\,\omega t\,. \qquad [11]$$

Hier ist

$$c = \frac{\tau_0}{A} \qquad [12]$$

gesetzt.

*) Siehe Magnus-Oberhettinger (Berlin 1948).

Die Faktoren I_{2n+1} (ic sind die Besselschen Funktionen ungerader Ordnung mit imaginärem Argument.

Zur Berechnung der ersten Näherung verwendet man das erste Glied von [11]. Es folgt dann aus [10]

$$\frac{\tau_0\,\omega}{G}\cos\omega t + \frac{2C}{i}I_1\left(i\frac{\tau_0}{A}\right)\sin\omega t = \gamma_0\omega\cos\psi\cos\omega t - \gamma_0\omega\sin\psi\sin\omega t\,. \qquad [13]$$

Hieraus ergibt sich durch Koeffizientenvergleich

$$\frac{1}{i}I_1\left(i\frac{\tau_0}{A}\right) = -\frac{\gamma_0\,\omega}{2C}\sin\psi, \qquad [14]$$

$$\frac{\tau_0}{G} = \gamma_0\cos\psi\,. \qquad [14a]$$

Führt man an Stelle von τ_0, $\gamma_0\cos\psi$ und $\gamma_0\sin\psi$ mit Hilfe der Gleichungen [2], [4] und [4a] die meßbaren Größen ein, so erhält man mit der in V A eingeführten Abkürzung $z = F/ms$ aus [14a]

$$G = \frac{1}{z}\,\frac{x_0\left(\frac{\lambda}{m} - \omega^2\right)}{\cos\varphi - \frac{x_0}{a}} \qquad [15]$$

und aus [14]

$$C = \frac{\frac{a\,\omega}{s}\sin\varphi}{\frac{2}{i}I_1\left[i\,\frac{x_0}{A\,z\,s}\left(\frac{\lambda}{m} - \omega^2\right)\right]}\,. \qquad [16]$$

Nach [15] ergibt sich für den Schubmodul in erster Näherung dieselbe Beziehung (siehe [9]), wie sie bei der Anwendung der Maxwellschen Fließformel erhalten wurde. Jedoch kommt der nichtlineare Zusammenhang zwischen Schubspannung und Verformung, der in der Eyringschen Fließformel durch die sinh-Funktion beschrieben wird, in dem Näherungsausdruck [16] durch die Bessel-Funktion I_1 zum Ausdruck.

Um aber von jeder Hypothese frei zu sein, wird im folgenden nach Schultz-Grunow (3) eine Methode verfolgt, die es gestattet, nur auf der Grundlage des Experimentes auch bei hochviskosen Stoffen zu reellen Stoffkonstanten und zu dem gültigen Reibungsgesetz zu kommen. Diese Methode besteht in der Dimensionsanalysis.

C. Dimensionsanalysis

Im vorliegenden Fall sind die Schergeschwindigkeit $\dot\gamma$ und die Schubspannung τ mit der Zeit veränderlich, so daß man

unter der Voraussetzung geometrisch ähnlicher Vorgänge schreiben kann (3)

$$\dot{\gamma} = f(\tau, \dot{\tau}, t). \qquad [17]$$

Die Variablen lassen sich durch die vier Stoffkonstanten A, C, G, t^* dimensionslos schreiben, und man erhält

$$\frac{\dot{\gamma}}{C} = \Phi\left(\frac{\tau}{A}, \frac{\dot{\tau}}{GC}, \frac{t}{t^*}\right). \qquad [18]$$

Mit Hilfe der Dimensionsanalysis läßt sich nun eine Aussage darüber machen, in welchen dimensionslosen Kombinationen diese Stoffkonstanten und die übrigen Einflußgrößen auftreten. So erhält man im Falle von vier Stoffkonstanten vier derartige Kennzahlen (3)

$$Re = \frac{\varrho l v}{A/C}, K_2 = \frac{v}{lC}, K_3 = \frac{G}{A}, K_4 = Ct^* \qquad [19]$$

Hier bedeuten ϱ die Dichte, v, l charakteristische Werte von Geschwindigkeit und Abmessung.

Für die rechnerische Bestimmung der Kennzahlen ist die Kenntnis der Stoffkonstanten notwendig. A und C sind die bereits genannten Konstanten, die sich im stationären Versuch mit dem Couette-Viskosimeter ermitteln lassen (4). G hat die Bedeutung eines Schubmoduls; seine experimentelle Bestimmung konnte noch nicht einwandfrei durchgeführt werden. Die vierte Konstante t^* ist eine Retardationszeit. Man kann sie durch einen Anlaufversuch im Couette-Viskosimeter messen, indem man ein konstantes Drehmoment aufbringt und die zeitliche Änderung von $\dot{\gamma}$ mißt (3).

Durch die Einführung der Kennzahlen hat sich die Zahl der Variablen nicht vermindert. Erst durch die experimentelle Untersuchung kann die vorherrschende Kennzahl gefunden und durch eventuelle Vernachlässigung anderer Kennzahlen eine Vereinfachung erzielt werden.

VI. *Meßergebnisse*

Im einzelnen kamen zur Untersuchung:

1. Cuoxam-Cellulose-Lösungen

Diese verhältnismäßig zähflüssigen Lösungen werden beim Spinnprozeß der Kupferkunstseide als Spinnlösungen verwendet. Man unterscheidet nach dem eingesetzten Cellulosematerial zwischen Linters- und Zellstofflösung, wobei der Unterschied im mechanischen Verhalten der beiden Lösungen durch die Kettenlängenverteilung und den Polymerisationsgrad bedingt ist. Die Messungen wurden bei 20° und 30° C durchgeführt, da bei höheren Temperaturen eine Änderung des chemischen Aufbaues zu befürchten ist.

2. Acronal 4 F

Dieser Acrylsäurebutylester zeichnet sich durch gute Beständigkeit auch bei höheren Temperaturen aus. Um die einzelnen Teile der Meßapparatur nicht zu großen Kräften auszusetzen, wurde als tiefste Temperatur 30° C gewählt. Damit auf der anderen Seite der Verlust an Lösungsmittel durch Ausdampfen die Meßgenauigkeit nicht beeinträchtigt, wurde als höchste Temperatur 60° C gewählt.

Auf Grund einer Untersuchung von Schultz-Grunow und H. Weymann (4) war es bekannt, daß sich die Fließkurven von Acronal 4 F durch die Prandtlsche Fließformel $C \operatorname{Sin} \tau/A = \dot{\gamma}$ approximieren lassen. Die Konstanten A und C wurden dabei sowohl mit einem neuartigen Rohrviskosimeter (4) als auch mit einem Rotationsviskosimeter vom Couette-Hatschek-Typ bestimmt. Das letztere wurde zur Bestimmung der Konstanten A und C der hier in Frage kommenden Substanzen benutzt. Die jeweils bei vier verschiedenen Schubspannungen durchgeführten Messungen zeigten, daß sich auch die Fließkurven von Cuoxam-Cellulose-Lösungen durch die Prandtlsche Beziehung approximieren lassen, insofern als sich die errechneten A und C als unabhängig von der Schubspannung erwiesen. In Tabelle 1 sind die Konstanten in Abhängigkeit von der Temperatur aufgeführt.

Tabelle 1

Stoffkonstanten A und C verschiedener technisch wichtiger Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur

Stoff	Temp. °C	A (g/cm²)	C (1/sec)
Linters-Lösung	20	6,63	5,14
„	30	6,24	6,83
Zellstoff-Lösung	20	5,16	4,67
„	30	5,02	6,29
Acronal 4 F	30	14,78	7,93
„	40	14,47	16,3
„	60	14,40	56,9

Um einen allgemeinen Überblick zu bekommen, seien zunächst einige Tatsachen, die unmittelbar die eigentlichen Meßwerte betreffen, vorangestellt.

A. Allgemeines

In Abb. 6 sind die Meßwerte der Phasenverschiebung φ zwischen den Ausschlägen der Schwingglocke und des Schwingtopfes und die des Amplitudenverhältnisses x_0/a in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω wiedergegeben, und zwar für eine Linterslösung bei 20° und 30° C. Die entsprechenden Werte für Zellstofflösung und Acronal finden sich in Abb. 7 und 8.

Trägt man die Werte des Phasenwinkels φ in Abhängigkeit vom Amplitudenverhältnis x_0/a auf (vgl. Abb. 9), so fallen die an einem bestimmten Stoff bei verschie-

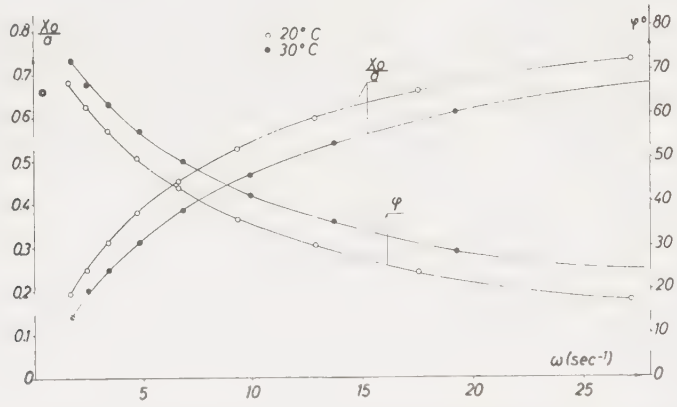


Abb. 6. Amplitudenverhältnis x_0/a und Phasenverschiebung φ für Linterslösung

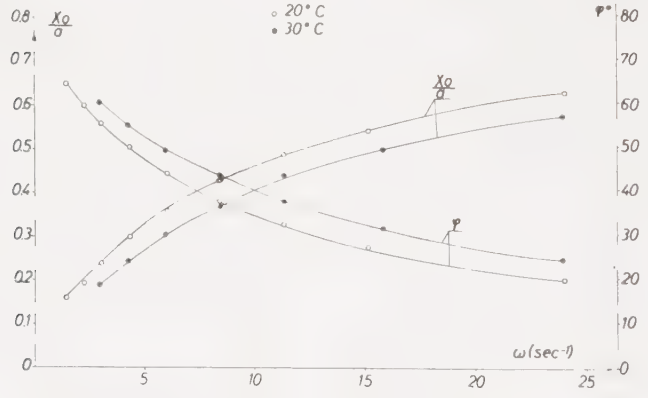


Abb. 7. Dasselbe wie in Abb. 6 für Zellstofflösung

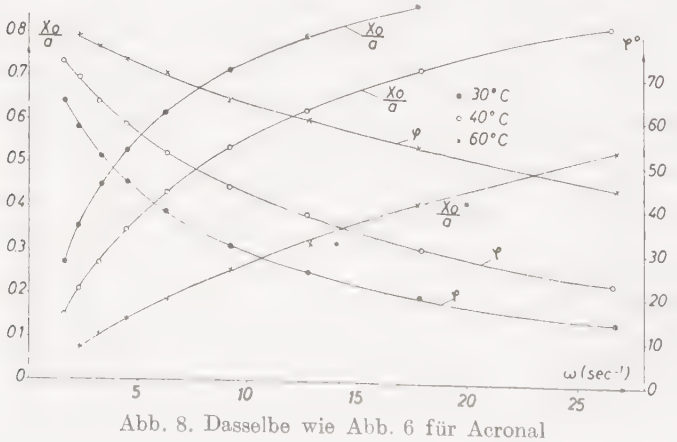


Abb. 8. Dasselbe wie Abb. 6 für Acronal

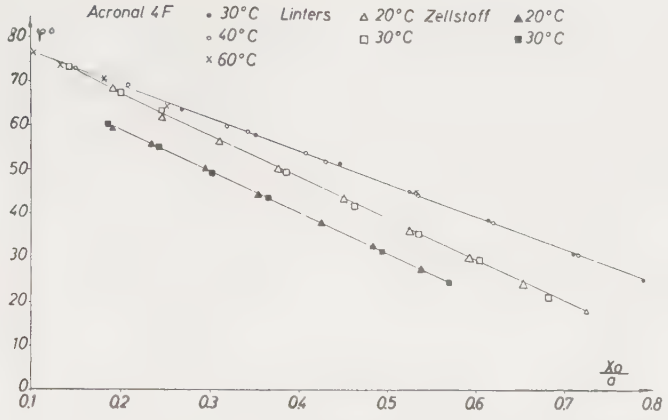


Abb. 9. Phasenwinkel φ gegen Amplitudenverhältnis x_0/a aus Abb. 6—8

denen Temperaturen und verschiedenen Frequenzen gemessenen Werte auf eine einzige Kurve. Dieser Sachverhalt drückt aus, daß bei den zur Anwendung gekommenen Temperaturen und Frequenzen eine eindeutige Beziehung zwischen Amplitudenverhältnis und Phasenwinkel besteht. Das Amplitudenverhältnis selbst kann als Funktion der Temperatur und der Frequenz angenommen werden.

Im folgenden sollen zunächst Ergebnisse betrachtet werden, die sich bei Anwendung der in V integrierten Fließformeln ergeben.

B. Anwendung bekannter Fließformeln

Wendet man die aus der Maxwellschen Fließformel folgenden Ausdrücke [8] und [9] auf die Meßergebnisse an, so ergeben sich in keinem Fall konstante Werte der Relaxationszeit T und des Schubmoduls G, wie es die Definition dieser Werte als Stoffkonstante verlangt. Um wenigstens eine Diskussion der so berechneten Werte vornehmen zu können, wurde nach einer geeigneten graphischen Darstellung gesucht. Eine Auftragung über der Frequenz ergab eine wenig sinnvolle Abhängigkeit, nämlich, daß beim gleichen Material die nach [8] berechneten Relaxationszeiten bei steigender Temperatur größer werden. Das widerspricht offenbar jeder Erfahrung. Bei der Darstellung in Abhängigkeit vom Amplitudenverhältnis x_0/a so, wie es die Abb. 10 für die Relaxationszeiten und Abb. 11 für die Schubmoduln zeigt, ergibt sich nach Abb. 10, daß ein Abnehmen der Temperatur ein Anwachsen der Relaxationszeit zur Folge hat und nach Abb. 11, daß die Werte des Schubmoduls für gleiches Material ausschlagsabhängig, aber nicht temperaturabhängig sind. Da die Integration der Eyringschen Fließformel in erster Näherung denselben Ausdruck für den Schubmodul wie die Maxwellsche Fließformel ergibt, zeigt die Kurve der

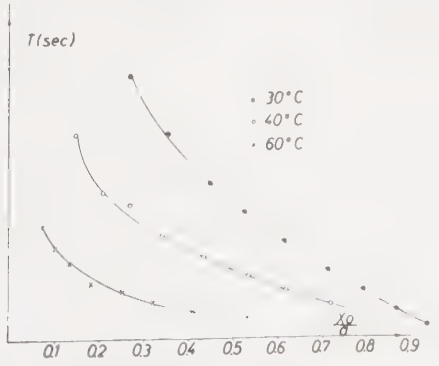


Abb. 10. Relaxationszeit T, aufgetragen als Funktion des Amplitudenverhältnisses x_0/a

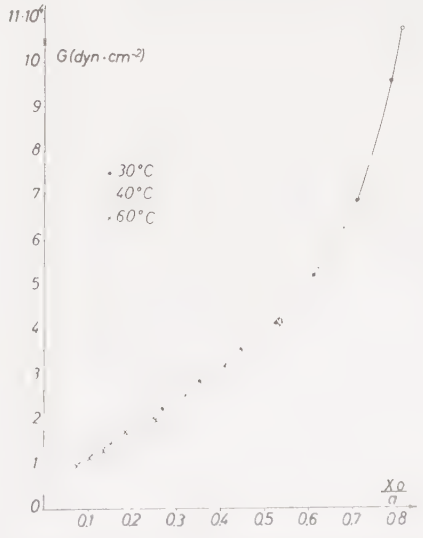


Abb. 11. Schubmodul G als Funktion des Amplitudenverhältnisses x_0/a

Abb. 11 zugleich die Verhältnisse bei der Anwendung der ersten Näherung dieser Fließformel.

Die in keinem Bereich erfüllte Konstanz der für den Schubmodul und die Relaxationszeit erhaltenen Werte legt es nahe, daß die angewendeten Fließformeln zumindestens unter den bei der Anwendung gemachten Voraussetzungen nicht geeignet sind, das Verhalten der untersuchten Substanzen wiederzugeben. Eine strengere mathematische Behandlung stößt auf erhebliche Schwierigkeiten, wobei vor allen Dingen die Begründung für unumgängliche Vernachlässigungen fehlt. Eine Methode, bei der man dennoch ohne jede Hypothese zu reellen Stoffkonstanten kommen kann, besteht, wie gezeigt, in der Anwendung der Dimensionsanalysis.

C. Anwendung der Dimensionsanalysis

Zunächst wird das von Schultz-Grunow für stationäres Fließen angegebene Widerstandsgesetz (1)

$$\frac{M_d}{2\pi r^2 h A} = f(K_2) \qquad [20]$$

zugrunde gelegt. Dieses Gesetz wurde im Couette-Viskosimeter an der Rohrströmung und an geometrisch ähnlichen Rührwerken bestätigt. Für die Anwendung auf den vorliegenden nichtstationären Vorgang werden die dimensionslosen Kennzahlen mit den entsprechenden Amplituden formuliert. Bezeichnet man die Winkelamplitude der Schwingglocke mit α_0, so ergibt dieselbe Überlegung, die zur Amplitude der Schubspannung (2) führte, die Amplitude des Drehmomentes an der Schwingglocke:

$$M_{d_0} = \alpha_0 J \left(\frac{D}{J} - \omega^2\right). \qquad [21]$$

J ist das Trägheitsmoment der Schwingglocke und D ist das Rückstellmoment des Torsionsstabes. M_{do} wird für M_d in [20] eingesetzt, ferner für r der mittlere Radius r_m und für h die Eintauchtiefe der Schwingglocke.

In die Kennzahl K_2 wird für v die Amplitude der Relativgeschwindigkeit von Schwingtopf und Schwingglocke, für l die Spaltweite s eingeführt. Mit der Amplitude der Scherung γ_0, der Kreisfrequenz ω wird $K_2 = \omega\gamma_0/C$ und das Widerstandsgesetz [20] erhält, wenn man den belanglosen Faktor 2π unterdrückt, die Form

$$\frac{M_{d_0}}{r_m^2 h A} = f\left(\frac{\omega\gamma_0}{C}\right). \qquad [22]$$

In Abb. 12 ist die Beziehung [22] für Acronal 4 F bei den Temperaturen 30°, 40° und 60° C ausgewertet. Dabei wurden die Meßergebnisse verwendet, die in Abb. 8 dargestellt sind. Wie man erkennt, tritt eine deutliche Unterscheidung der Kurven nach der jeweils verwendeten Temperatur auf. An den Unterschieden zeigt sich, daß das stationäre Widerstandsgesetz [22] nicht ausreicht und daher auch die Abhängigkeit von der Kennzahl K_4 in [19] in Betracht zu ziehen ist.

Für Acronal 4 F standen die t^*-Werte zur Verfügung (3). Für Linters- und Zellstofflösung wurden sie nach der gleichen Methode neu gemessen. In Tabelle 2 sind die t^*-Werte in Abhängigkeit von der Temperatur aufgeführt.

Tabelle 2

Retardationszeit t^* in Abhängigkeit von der Temperatur

Stoff	Temp. ° C	t^* (sec)
Acronal 4 F	30	0,091
„	40	0,029
„	60	0,003
Linters-Lösung	20	0,101
„	30	0,059
Zellstoff-Lösung	20	0,131
„	30	0,074

Um über die Abhängigkeit der Amplitude des dimensionslosen Drehmomentes von den Kennzahlen K_2, K_4 in [19] Aufschluß zu erhalten, wurde die bei dimensionslosen Auswertungen übliche Annahme einer Abhängigkeit von Produkten von Potenzen der Kennzahlen

$$\frac{M_{d_0}}{r_m^2 h A} = f\left[\left(\frac{\omega\gamma_0}{C}\right)^{\alpha} \cdot (C\,t^*)^{\beta}\right] \qquad [23]$$

eingeführt. α, β sind die aus den Versuchen zu bestimmenden Exponenten.

Setzt man den Exponenten α probeweise gleich 1, so kann man aus den Kurven der Abb. 12, die durch Anwendung des sta-

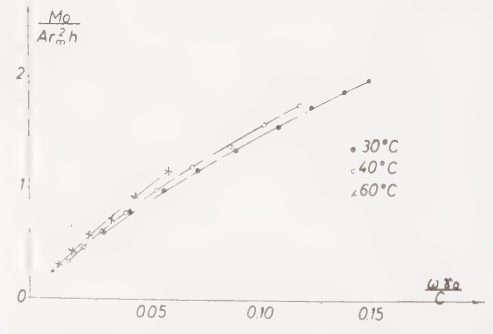


Abb. 12. Werte für Acronal 4 F, aufgetragen gemäß Beziehung [22]

ionären Widerstandsgesetzes erhalten wurden, entnehmen, daß der Exponent β in [23] negativ und kleiner als 1 sein muß, wenn man ein Zusammenfallen der Kurven bei Verwendung der ermittelten Stoffkonstanten erreichen will. Abb. 13 zeigt das erweiterte Widerstandsgesetz mit $\beta = -0{,}1104$, angewendet auf Acronal 4 F bei allen Temperaturen 30°, 40° und 60° C. Die gute Lage der einzelnen Punkte auf einer Kurve bestätigt die durch [23] ausgedrückte Abhängigkeit.

Die bisherigen Messungen wurden bei einer relativ großen Spaltweite von $s = 1$ cm ausgeführt. Um das Widerstandsgesetz [23], insbesondere den darin enthaltenen Exponenten β zu prüfen, wurden weitere Messungen bei einer Spaltweite von $s = 0{,}20$ cm durchgeführt. In der Abb. 14 ist das stationäre Widerstandsgesetz [22] und in Abb. 15 das erweiterte Gesetz [23] mit denselben Exponenten $\beta = -0{,}1104$ aufgetragen. Die gute Lage der einzelnen Werte auf einer Kurve zeigt, daß der Exponent β unabhängig von der Spaltweite ist und somit der Produktansatz [23] zutrifft.

Bei der Auswertung der Messungen an Linters- und Zellstofflösungen wurden zwei Wege verfolgt. Einmal wurden die Retardationszeiten t^* durch Anfahrversuche ermittelt, die erhaltenen Meßwerte sind durch die Meßpunkte in Abb. 16 dargestellt. Unabhängig davon wurden auf dem zweiten Wege die Retardationszeiten t^* so ermittelt, daß die mit dem Schwingviskosimeter erhaltenen Meßpunkte von Linters- und Zellstofflösung auf die für Acronal ermittelte allgemeine Kurve fielen, die in Abb. 13 dargestellt ist. Diesen Werten t^* entsprechen die in Abb. 16 eingezeichneten Geraden, deren Neigung dem Kehrwert von Ct^* gleichgesetzt wurde. Man erkennt eine ausgezeichnete Übereinstimmung, die es nun erlaubt, die Retardationszeiten t^* auch mit dem Schwingviskosimeter zu ermitteln.

Die allgemeine Darstellung der Versuchsergebnisse für sämtliche untersuchten Stoffe ist in Abb. 17 gezeigt. Der Umstand, daß sowohl bei verschiedenen Stoffen als auch verschiedenen Temperaturen und Spaltweiten alle Meßpunkte auf einer Kurve liegen, zeigt, daß mit großer Sicherheit das Widerstandsgesetz [23] mit den Exponenten $\alpha = 1$, $\beta = -0{,}1104$ besteht.

Hieraus ist die interessante Folgerung zu ziehen, daß zumindest für das Schwing-

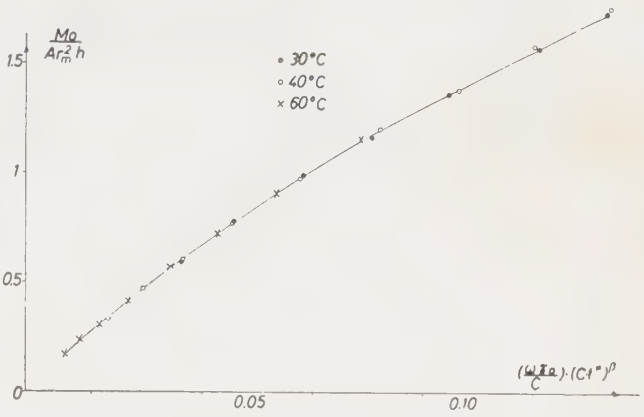


Abb. 13. Auftragung gemäß Formel [23] für Acronal 4 F mit $\beta = -0{,}1104$

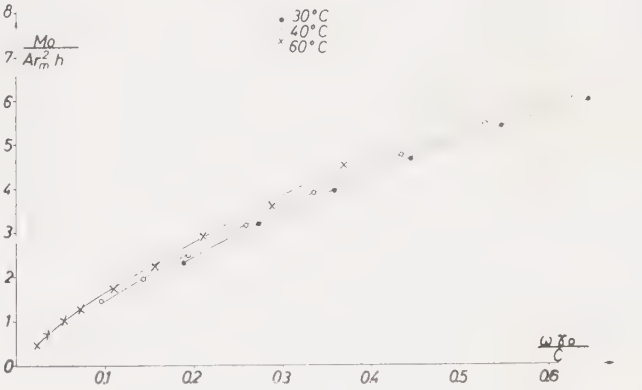


Abb. 14. Wie Abb. 12 für andere Spaltweite (0,2 statt 1 cm)

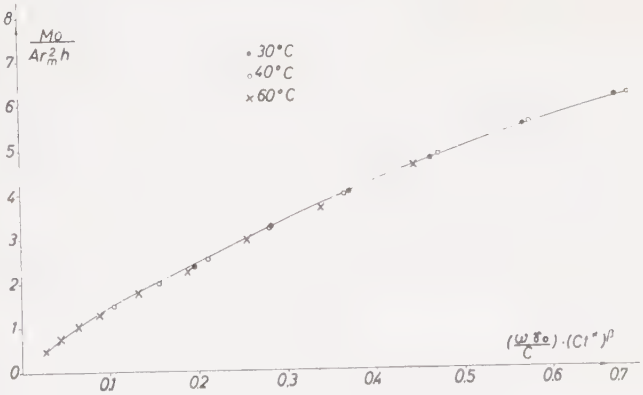


Abb. 15. Wie Abb. 13 für andere Spaltweite und $\beta = -0{,}1104$

viskosimeter bei der vorliegenden Auswertung die Kenngröße $K_3 = G/A$ einflußlos ist.

Dem Leiter des Institutes für Mechanik an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule in Aachen, Herrn Prof. Dr. F. Schultz-Grunow, möchte ich an

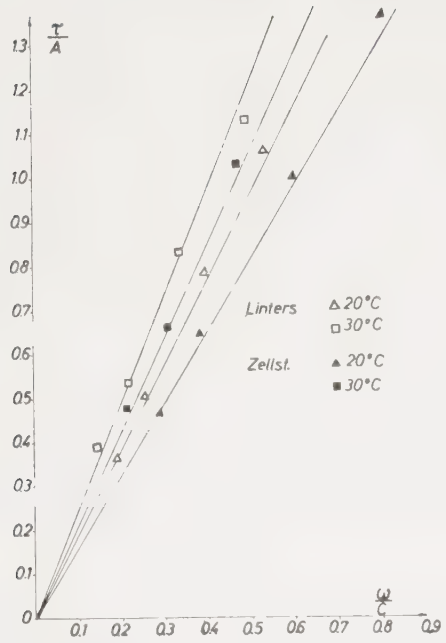


Abb. 16. Vergleich der gemessenen Retardationszeiten t^* im Anfahrversuch und der mittels Gl [23] ermittelten Werte (s. i. Text)

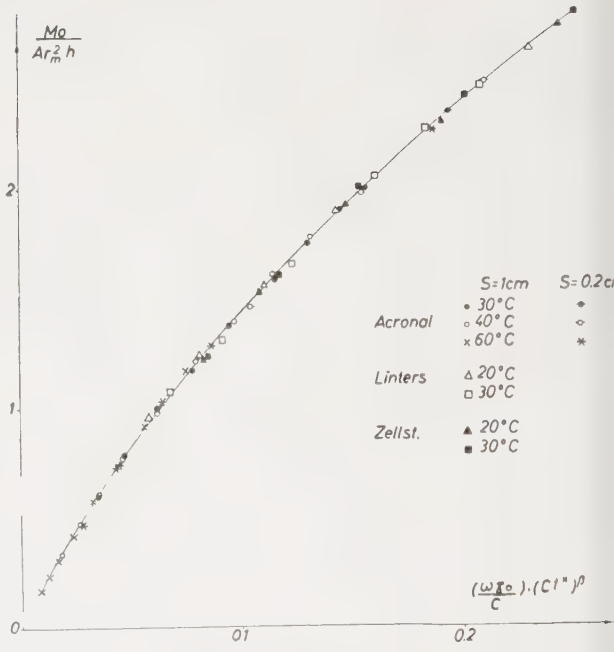


Abb. 17. Fließformel [23] für alle Substanzen, Temperaturen und Spaltweiten

dieser Stelle für die Anregungen und vielfache Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit herzlich danken.

Gleichzeitig möchte ich die Gelegenheit benutzen, Herrn Dipl.-Ing. J. C. Funcke, Vorsitzer des Vorstandes der J. P. Bemberg AG., Wuppertal, sowie Herrn Dir. Dr. Th. Malkomes für die großzügige und wirksame Förderung der vorliegenden Arbeit herzlich zu danken.

Zusammenfassung

Es wird ein neuartiges Schwingviskosimeter zur Untersuchung des nichtstationären Fließens hochviskoser Stoffe beschrieben.

Die Anwendung der Maxwellschen Fließformel sowie der Eyringschen Fließformel unter Voraussetzung einer geradlinigen Couette-Strömung und eines über die Breite des Viskosimeterspaltes konstanten Geschwindigkeitsgefälles erweist sich zur Beschreibung der nichtstationären Bewegung als nicht geeignet.

Jedoch ließen sich wirkliche Stoffkonstante und das herrschende Widerstandsgesetz mit Hilfe der Dimensionsanalysis ohne jede einschränkende Annahme aus den Versuchen herleiten. In dem Gesetz treten Materialkonstanten A und C, die durch die Prandtlsche Fließformel bekannt sind, auf und eine weitere durch Anlaufversuche bestimmte Retardationszeit t^*, die den nichtstationären Vorgang vollständig charakterisiert. Die ausgezeichnete Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit den verschiedensten Stoffen in der dimensionslosen Darstellung erlaubt nun umgekehrt mit dem Schwingviskosimeter die Zeit t* zu ermitteln, wodurch eine wesentliche Vereinfachung der Versuchstechnik erreicht wird.

Schrifttum

1) Schultz-Grunow, F., Chemie-Ing.-Techn. **26,** 18 (1954).

2) Fromm, H., Die Technik **1952,** H. 3, S. 126.

3) Schultz-Grunow, F., Kolloid-Z. **138,** 167 (1954).

4) Schultz-Grunow, F, und Weymann, Kolloid-Z. **131,** 61 (1953).

Aus dem Laboratorium der Vacuumschmelze AG., Hanau

Zur Kinetik der Mahlprozesse

Von R. Brenner und A. Vidmajer

(Eingegangen am 16. Juli 1955)

1. *Einleitung*

Die quantitative theoretische Beschreibung der Zerkleinerungsvorgänge in Mahlvorrichtungen — z. B. Kugelmühlen — ist wegen der großen Zahl von Faktoren, die den Ablauf dieser Prozesse beeinflussen, überaus schwierig. Es ist heute zwar schon möglich, den Einfluß etwa der Zahl oder der Masse der Mahlkörper auf den Mahlvorgang grob abzuschätzen, doch beruhen derartige Aussagen weniger auf theoretischen Untersuchungen als vielmehr einfach auf der technischen Erfahrung.

Die Theorie des Mahlvorgangs hat sich it einer Fülle von Einzelproblemen zu schäftigen. Die Zerkleinerungswirkung ner Mühle beschränkt sich nicht auf die rbrechung des Materials durch die fallen- n und rollenden Mahlkörper, sie kommt ßerdem zu einem mehr oder weniger oßen Teil durch den sogenannten Abrieb i der Bewegung des Mahlgutes zustande. le diese Teilvorgänge hängen von der genblicklichen Zusammensetzung des ahlgutes ab und laufen gleichzeitig und h gegenseitig beeinflussend ab.

Eine vollständige Theorie der Mahlung üßte imstande sein, die korngrößen- äßige Zusammensetzung des Mahlgutes Abhängigkeit von seiner anfänglichen sammensetzung bei der Beschickung der ühle, von der Mahldauer und den Ar- itsbedingungen der Mühle zu liefern. Da- n sind wir gegenwärtig noch weit ent- rnt. Wohl aber kann man versuchen, den rlauf des Mahlprozesses gewissermaßen s Gleichung mit zahlreichen Unbekann- n anzusetzen, und dann durch Zurück- chnen aus empirischen Mahlgesetzen so el wie möglich über diese Unbekannten erfahren. In dieser Richtung bewegen ch Untersuchungen von O. Theimer (1), nen man eine Reihe von recht nützlichen undsätzlichen Überlegungen und Defini- nen, aber auch erste Ergebnisse über die inetik der Mahlung in dem erwähnten nne verdankt.

Zur Beschreibung des Zustandes des ahlgutes bedient man sich mit Vorteil ner Funktion $H(x)$, die seine korn- ößenmäßige Zusammensetzung angibt d als Häufigkeitsfunktion bezeichnet rd. $H(x)\,dx$ ist die Gesamtmasse aller ulverteilchen, deren Größen zwischen x d $x + dx$ liegen. $H(x)$ ändert sich im rlauf der Mahlung laufend und ist daher i der Betrachtung von Mahlprozessen hängig von der Mahldauer t in der Form (x, t) anzusetzen.

Der Zerkleinerungseffekt der Mahlung be- eht nun darin, daß von der Masse $H(x)dx$ r Pulverteilchen der Größe x laufend ge- sse Anteile durch Bruch oder Abrieb nach eineren Korngrößen x' übertragen wer- n. Bezeichnet man mit $d^2H(x,x')$ die aterialmenge, die in einem gewissen Sta- um der Mahlung pro Sekunde aus dem orngrößenbereich x bis $x + dx$ in den rößenbereich x' bis $x' + dx'$ übertragen rd, und setzt man diese Größe der Häu- figkeit der zerkleinerten Körner x pro- portional:

$$d^2H(x, x') = h(x, x')\,H(x, t)\,dx\,dx', \qquad [1]$$

so kann man die Mahlprozesse nach Theimer im Hinblick auf die spezielle mathematische Form der Funktion $h(x, x')$ folgendermaßen einteilen:

Prozesse 0. Ordnung:
$h(x, x') = \text{const.}/H(x, t)$,
d. h. $d^2H(x, x') = \text{const} \cdot dx\,dx'$
Prozesse 1. Ordnung:
$h(x, x') =$ unabhängig von $H(x, t)$ [2]
Prozesse 2. Ordnung:
$h(x, x') = \int h(x, x', y)\,H(y, t)\,dy$
Prozesse 3. Ordnung:
$h(x, x') = \iint h(x, x', y, z)\,H(y, t)\,H(z, t)\,dy\,dz$

usw., wobei Mischtypen nicht ausge- schlossen sein sollen.

Die Mahlungen nullter Ordnung weisen alle Merkmale einer „Verdampfung" auf. Unabhängig von der Zusammen- setzung des Mahlgutes wird von den vor- handenen Teilchen einer beliebigen Größen- klasse eine bestimmte konstante Menge je Zeiteinheit zerkleinert, wobei die Größen- verteilung der Bruchstücke ebenfalls von der korngrößenmäßigen Zusammensetzung des Mahlgutes unabhängig ist.

Die Prozesse 1. Ordnung kann man am besten als „radioaktiven Zerfall" des Mahlgutes interpretieren. Für jedes Pulver- korn besteht eine gewisse, nur von seiner Größe abhängige Zerkleinerungswahr- scheinlichkeit, die also zeitlich konstant ist und von der Zusammensetzung des Mahlgutes nicht abhängt. Die Gesamtzahl der je Sekunde zerkleinerten Körner der Größe x ist dann proportional $H(x)$. Die größenmäßige Verteilung der Zerklein- erungsprodukte hängt nur von der Größe x des zerkleinerten Korns ab.

Bei den Mahlvorgängen 2. Ordnung kommt die Zusammensetzung des Mahlgutes ins Spiel. Die Zahl der Körner der Größe x, die von den Mahlkörpern zer- brochen werden, hängt nicht mehr nur von der Gesamtmenge $H(x)$ dieser Körner, also von der „Treffwahrscheinlichkeit" ab, son- dern auch von der korngrößenmäßigen Zu- sammensetzung des übrigen Mahlpulvers, d. h. der Umgebung, in die die Körner x eingebettet sind. Ebenso kann der Ab- rieb, der durch die innere Reibung des Mahlgutes zustande kommt und daher von dessen Zusammensetzung abhängt, in Rechnung gestellt werden.

Bei den Mahlungen 3. und höherer Ordnung ermöglicht die mathematische Form von $h(x,x')$ eine weitere Verfeinerung und Differenzierung der bei den Prozessen 2. Ordnung erstmalig berücksichtigten Abhängigkeiten.

Bei den Prozessen 2. und höherer Ordnung ist $h(x,x')$ über $H(y)$ bzw. $H(z)$ usw. implizit zeitabhängig (siehe Definition [2]). Eine explizite Zeitabhängigkeit wäre nur dann erforderlich, wenn sich die Arbeitsbedingungen der Mühle (etwa ihre Frequenz) während der Mahlung ändern würden. Bei den Mahlungen 1. Ordnung würde eine zusätzliche Zeitabhängigkeit von $h(x,x')$ eine implizite Abhängigkeit von H mit sich bringen, die aber definitionsgemäß ausgeschlossen sein soll.

Der angegebenen Charakterisierung der Mahlvorgänge der verschiedenen Ordnungen ist zu entnehmen, daß man es bei den realen Zermahlungen mit Prozessen von mindestens 2. Ordnung zu tun hat. Gleichwohl wurden die Mahlungen 1. Ordnung von Theimer (1) eingehend untersucht, da sich deren Gesetzmäßigkeiten mit verhältnismäßig geringfügigen Modifikationen auf Prozesse höherer Ordnung übertragen lassen sollen.

2. *Mahlungen 1. Ordnung*

Wir wollen zunächst die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen von Theimer zusammenstellen. Dazu muß vorausgeschickt werden, daß die Anschaulichkeit und Übersichtlichkeit dieser Resultate wie auch der vorhergehenden Rechnungen unter dem Umstand leiden, daß Theimer ein diskretes Größenspektrum des Mahlgutes annimmt, d.h. das Pulver in Größenklassen unterteilt, wodurch die Funktionen $H(x)$ und $h(x,x')$ diskontinuierlich werden. H_x bedeutet die Gesamtmasse der Pulverteilchen eines gewissen kleinen Korngrößenbereiches in der Umgebung der mittleren Korngröße x. $h_{xx'}$ bezieht sich demnach auf den Materialtransport aus der Korngrößenklasse x in die Größenklasse x'. x und x' können nur gewisse diskrete Werte annehmen, H und h sind also unstetige Funktionen ihrer Argumente. Gl. [1] und die Definitionen [2] sehen bei Theimer dementsprechend anders aus, insbesondere treten Summen an die Stelle der Integrale.

Nun ist zwar die Häufigkeitsverteilung H tatsächlich eine unstetige Funktion insofern, als in einem realen Mahlgut nicht alle Korngrößen x in lückenloser Folge vorkommen. Wir geben aber der Beschreibung der Häufigkeitsverteilung durch eine stetige oder wenigstens stückweise stetige Ausgleichsfunktion $H(x)$ den Vorzug gegenüber einer willkürlichen Unterteilung des Mahlgutes in eine endliche Anzahl von Größenklassen. $H(x)$ nähert die wirklichen Verhältnisse um so besser an, je kleiner die Pulverteilchen sind, je dichter also die Korngrößenskala besetzt ist*). Andererseits ergibt sich erfahrungsgemäß bei einer willkürlichen Unterteilung in Korngrößenklassen unnötigerweise eine Fülle von Problemen und Unklarheiten, deren Beseitigung gesonderte Überlegungen erfordert, ohne daß man sich von den Vorteilen dieser Betrachtungsweise konkrete Vorstellungen machen kann.

Theimer gelangt für die Mahlprozesse 1. Ordnung zu folgenden Resultaten:

1. Es gibt Mahlungen 1. Ordnung, für die die sogenannten „Rückstände" $R_x(t) = \sum_x^\infty H_x(t)$ exponentiell von der Zeit abhängen:

$$R_x(t) = R_x(0) \exp(a_x t). \qquad [3]$$

$R_x(0)$ ist die Rückstandsverteilung des Mahlgutes beim Beschicken der Mühle. Umgekehrt ist jede Mahlung mit rein exponentiell zeitabhängigen Rückständen von 1. Ordnung.

2. Für rein exponentiell zeitabhängige Mahlprozesse gilt

$$h_{x\,x'} = a_{x'-1} - a_{x'} \qquad [4]$$

(mit $x'-1$ und x' sind aufeinanderfolgende Größenklassen gemeint. Ein weiteres Ergebnis

„3. Ist die Bedingung [4] nicht erfüllt, so liegt mit Sicherheit ein Mahlprozeß höherer Ordung vor"

beruht offenbar auf einem Mißverständnis, da die Beziehung [4] wegen der Bedeutung von a_x nur für Prozesse der Form [3] sinnvoll ist, diese aber stets nach 1. von 1. Ordnung sind).

Wir wollen zunächst diese Resultate nachprüfen, wobei wir uns zur Präzisierung der Darstellung stetiger Korngrößenverteilungen bedienen.

$h(z,x)$ sei im Sinne der Gl. [1] die Wahrscheinlichkeit dafür, daß pro Sekunde 1

*) Eine ausführliche Diskussion aller mit der Verwendung von kontinuierlichen Verteilungsfunktionen zusammenhängenden Fragen findet man in (3).

llverkörner des Größenbereichs zwischen nd $z + dz$ in Körner mit Durchmessern ischen x und $x + dx$ zerlegt wird. $,x)$ ist null für $z \leq x$ und stellt nichts leres dar als die Häufigkeitsverteilung Bruchstücke oder Abriebprodukte von Körnern der Größe z. $h(z,x)$ ist mit leren Worten die Wahrscheinlichkeit da-, daß beim Bruch einer beliebigen Menge Körnern der Größe z nur Körner des ößenbereiches zwischen x und $x + dx$ stehen. Dementsprechend ist

$$w(z) = \int_0^z h(z, x)\, dx$$

Gesamtwahrscheinlichkeit, daß 1 g rner der Größe z in der folgenden Se- nde irgendwelche Zerkleinerungen er- ren. Man kann den damit gemeinten hverhalt auch so darstellen: In irgend- em Zeitpunkt der Mahlung sind in dem rngrößenbereich z bis $z + dz$: $H(z,t)dz$ amm Pulverkörner vorhanden. Während s folgenden kleinen Zeitabschnittes dt rden hiervon durch die Zerkleinerungs- kung der Mühle $w(z)H(z,t)dzdt$ Gramm kleineren Korngrößen weitergegeben, $- w(z)dt]H(z,t)dz$ Gramm bleiben er- lten. — Der Rückstand bei der Korn- ße x

$$R(x,t) = \int_x^\infty H(z,t)\, dz \qquad [5]$$

dert sich während dt dadurch, daß lverkörner, die größer sind als x, zer- inert werden und dabei Material aus dem rngrößenbereich $\geq x$ in den Bereich x abfließt. Man hat sich also zu über- en, wieviele Körner im Bereich $> x$ hrend dt zerkleinert werden und welcher teil der Bruchstücke auf den Bereich x entfällt. Man findet so leicht, daß

$$\partial R(x,t) = -\partial t \int_x^\infty H(z,t)\left(\int_0^x h(z,y)\, dy\right) dz. \qquad [6]$$

Das Integral in der Klammer ist nichts leres als die Menge an Bruchstücken x, die bei der Mahlung von 1 g Körnern Größe z entsteht. Wir bezeichnen sie $r(z,x)$ und schreiben

$$\frac{\partial R(x,t)}{\partial t} = \int_x^\infty \frac{\partial R(z,t)}{\partial z}\, r(z,x)\, dz\,, \qquad [7]$$

ja nach Gl. [5] $H(x,t) = -\partial R(x,t)/\partial x$. Gl. [7] ist eine den Ablauf der Mahlung schreibende Gleichung von der in der nleitung erwähnten Art, die geeignet er- neint, durch Zurückrechnen aus empirisch gewonnenen Abhängigkeiten $R(x,t)$ Aussagen über die den Zerkleinerungseffekt der Mühle beschreibende Funktion $r(z,x)$ zu ermöglichen.

Wir integrieren die rechte Seite der Integro-Differentialgleichung [7] partiell

$$\int_x^\infty \frac{\partial R(z,t)}{\partial z}\, r(z,x)\, dz$$

$$R(z,t)\, r(z,x)\Big|_x^\infty - \int_x^\infty R(z,t)\, \frac{\partial r(z,x)}{\partial z}\, dz$$

und erhalten mit $R(\infty,t) \equiv 0$ und $r(x,x) = w(x)$

$$\frac{\partial R(x,t)}{\partial t} + w(x)\, R(x,t) = -\int_x^\infty R(z,t)\, \frac{\partial r(z,x)}{\partial z}\, dz \qquad [7']$$

als allgemeine Beziehung für die Rückstände bei Prozessen 1. Ordnung.

Aus Gl. [7'] ist alles zu entnehmen, was im Zusammenhang mit den weiter oben zitierten Resultaten von Theimer interessiert. Zunächst ist leicht einzusehen, daß [7'] die der Gl. [3] entsprechende Lösung

$$R(x,t) = R(x,0)\, e^{-w(x)t} \qquad [8]$$

hat, wenn die rechte Seite von [7'] identisch (d. h. für alle x und t) verschwindet. Dies ist dann und nur dann der Fall, wenn

$$\frac{\partial r(z,x)}{\partial z} \equiv 0\,, \qquad [9]$$

wenn also $r(z,x)$ von z unabhängig ist. Außer [9] gibt es keine anderen Lösungen der Form [3] (d. h. keine mit $a(x) \neq -w(x)$).

Beweis: Angenommen, es gäbe eine Lösung $R(x,t) = R(x,0)\exp(a(x)\,t)$ mit $a(x) \neq -w(x)$. Dann folgt aus der allgemein für Mahlungen 1. Ordnung gültigen Gl. [7'], daß

$$[a(x) + w(x)]\, R(x,0) = -\int_x^\infty R(z,0)\, e^{[a(z)-a(x)]t}\, \frac{\partial r(z,x)}{\partial z}\, dz\,.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung ist zeitabhängig, da a nicht konstant ist*), die

*) $a(x) = \text{const} = a_0$ würde nach Gl. [7] bedeuten, daß

$$a_0\, R(x,0) = \int_x^\infty R'(z,0)\, r(z,x)\, dz\,,$$

d. h., daß

$$r(z,x) = \int_0^x h(z,y)\, dy = a_0\,.$$

Diese Bedingung ist offensichtlich nur mit $h(z,y) = 0$, $a_0 = 0$ zu erfüllen, was einer „Mahlung" ohne jede Zerkleinerungswirkung [$R(x,t) = R(x,0)$] entspricht.

linke aber nicht. Also müssen beide Seiten der Gleichung in x und t identisch verschwinden, d. h. aber, daß [9] eine notwendige und hinreichende Bedingung für das Zustandekommen einer Lösung der Form [3] ist, und daß es keine Lösungen außer solchen mit $a(x) = -w(x)$ gibt.

Die Bedingung [9] entspricht der Bedingung [4], wie man durch folgende einfache Überlegung einsieht:

Aus der Definition von $r(z,x)$ folgt

$$h(z,x) = \frac{\partial r(z,x)}{\partial x}. \qquad [10]$$

Da nun nach [9] $r(z,x)$ für $z \geq x$ von z nicht abhängt und stets gleich $r(x,x) = w(x)$ ist, folgt aus [10] notwendig

$$h(z,x) \frac{d w(x)}{d x} \frac{d a(x)}{d x}. \qquad [11]$$

Diese Beziehung ist der Bedingung [4] äquivalent. Sie zeigt nebenbei, daß die Pulverbeschreibung mit stetigen Verteilungsfunktionen zu Aussagen führt, die der Darstellung in Korngrößenklassen an Einfachheit und Anschaulichkeit überlegen sind. Außerdem zeigt schon ein flüchtiger Vergleich, daß die Ableitung dieser Resultate sich wesentlich kürzer und zugleich zwingender gestaltet.

Wir fassen zusammen:

Mahlungen 1. Ordnung verlaufen dann und nur dann, wenn

$$h(z,x) = dw(x)/dx$$

ist, mit rein exponentieller Zeitabhängigkeit

$$R(x,t) = R(x,0)\, e^{a(x)t}$$

der Rückstände. Es ist dann stets

$$a(x) = -\int_0^x h(x,y)\, dy.$$

Prozesse dieser Art stellen nur einen Spezialfall der möglichen Mahlungen 1. Ordnung dar.

Für die spezielle Form von $a(x)$ ergeben sich aus $a(x) = -w(x)$ einige Bedingungen. Zunächst folgt aus der Definition von w notwendig

$$a(0) = 0, \qquad [12]$$

was auch wegen der Zeitunabhängigkeit von $R(0,t)$ (= Gesamtmasse des Mahlgutes) erforderlich ist. $a(x)$ fällt von $x = 0$ aus monoton ab ($da/dx = -dw/dx - h(z,x) \leq 0$) bis zum Wert $a(\infty)$.

3. *Mahlungen 2. Ordnung*

Wie bereits eingangs erwähnt, bietet die einfache Struktur der Mahlprozesse 1. Ordnung nicht die Möglichkeit, reale Mahlvorgänge mit genügender Näherung zu erfassen. Der Abhängigkeit des Zerkleinerungseffektes von der Zusammensetzung des Mahlgutes wird im einfachsten Fall durch den Ansatz

$$h(x,x',t) = \int_0^\infty \bar{h}(x,x',u)\, H(u,t)\, du \qquad [13]$$

Rechnung getragen. Der Materialtransport von der Korngröße x zur Teilchengröße x' wird dadurch von der gesamten im Augenblick vorliegenden Zusammensetzung $H(x,t)$ des Mahlgutes abhängig, und es besteht so die Möglichkeit, die Einbettungs- und Abriebeffekte wenigstens näherungsweise zu berücksichtigen.

Setzt man in die allgemein gültige Beziehung [6] $h(z,x)$ entsprechend [13] ein, so ergibt sich als allgemeine Gleichung der Mahlprozesse 2. Ordnung

$$\frac{\partial R(x,t)}{\partial t} = -\int_x^\infty dz \frac{\partial R(z,t)}{\partial z} \int_0^x dy \int_0^\infty \bar{h}(z,y,u) \frac{\partial R(u,t)}{\partial u} du. \qquad [14]$$

Wir setzen

$$\int_0^x h(z,y,u)\, dy = \chi(z,x,u) \qquad [15]$$

und erhalten durch partielle Integration über u und z

$$\frac{\partial R(x,t)}{\partial t} - - R(x,t)\left\{G\,\chi(x,x,0) + \int_0^\infty R(u,t) \frac{\partial \chi(x,x,u)}{\partial u} du\right\} + \int_0^\infty du \frac{\partial R(u,t)}{\partial u} \int_x^\infty R(z,t) \frac{\partial \chi(z,x,u)}{\partial z} dz. \qquad [14']$$

$G \equiv R(0,t)$ ist dabei die Gesamtmenge des Mahlgutes. [14'] ist ebenso wie [14] eine für alle Mahlungen 2. Ordnung gültige allgemeine Beziehung. Ein Vergleich mit [7] zeigt die mathematische Komplizierung, die der Übergang vom „radioaktiven Zerfall" des Mahlgutes zum Mahlprozeß mit sich bringt.

An eine exakte Lösung von [14'] ist ohne vereinfachende Annahmen hinsichtlich der allein von der Mahlapparatur, nicht aber vom Zustand des Mahlgutes abhängigen

unktion χ ebensowenig zu denken wie ei [7].

Wir wollen bei der Spezialisierung von χ vorgehen, daß zwar die Verfeinerung der Beschreibung des Mahlvorganges erhalten bleibt, andererseits aber der Anschluß an die Prozesse 1. Ordnung möglichst gewahrt wird. Wir setzen dementsprechend χ zunächst in der Form

$$\chi(z, x, u) = \varrho(z, x)\,\lambda(u) \qquad [16]$$

n. Wegen [15] ist dann

$$\bar{h}(z, x, u) = \frac{\partial\,\varrho(z, x)}{\partial x}\,\lambda(u) = \sigma(z, x)\,\lambda(u) \qquad [17]$$

nd

$$h(z, x, t) = \sigma(z, x)\int_0^\infty \lambda(u)\,H(u, t)\,(du = \sigma(z, x)\,\mu(t)\,. \qquad [17']$$

Man sieht: Der Ansatz [16] modifiziert war $h(z,x)$ entsprechend der Zusammensetzung H des Mahlgutes, die Modifikation besteht aber lediglich in einem z- und freien, rein zeitabhängigen Faktor $\mu(t)$. Der „radioaktive Zerfall" des Mahlgutes wird also durch den Ansatz [16] dahingehend modifiziert, daß die Zerfallswahrscheinlichkeiten w nicht mehr konstant sind, sondern — gleichmäßig über die ganze Korngrößenskala — zeitlich schwanken:

$$w(x, t) = \int_0^x h(x, y)\,dy$$

$$\int_0^x \sigma(x, y)\,dy \cdot \int_0^\infty \lambda(u)\,H(u, t)\,du = \bar{w}(x)\,\mu(t). \qquad [18]$$

Sie können z. B. entsprechend der Verfeinerung des Mahlpulvers mit zunehmender Mahldauer abnehmen.)

Der Ansatz [16] reduziert demnach die Möglichkeiten für eine differenzierte Beschreibung des Mahlgeschehens, wie sie in der allgemeinen Beziehung [13] enthalten sind, beträchtlich, bringt aber auch eine wesentliche Vereinfachung der Mahlgleichung [14]:

$$\frac{\partial R(x, t)}{\partial t} = \int_x^\infty dz\,\frac{\partial R(z, t)}{\partial z}\int_0^x dy\int_0^\infty \sigma(z, y)\,\lambda(u)\,\frac{\partial R(u, t)}{\partial u}\,du$$

$$\int_x^\infty dz\,\frac{\partial R(z, t)}{\partial z}\int_0^x \sigma(z, y)\,dy \cdot \int_0^\infty \lambda(u)\,\frac{\partial R(u, t)}{\partial u}\,du\,,$$

so

$$\frac{\partial R(x, t)}{\partial t} = \mu(t)\int_x^\infty \varrho(z, x)\,\frac{\partial R(z, t)}{\partial z}\,dz \qquad [19]$$

oder

$$\frac{\partial R(x, t)}{\partial t} + \mu(t)\,\varrho(x, x)\,R(x, t) = \mu(t)\int_x^\infty R(z, t)\,\frac{\partial\,\varrho(z, x)}{\partial z}\,dz\,. \qquad [19']$$

[19'] ist ganz analog der allgemeinen Gl. [7'] für die Prozesse 1. Ordnung gebaut. Die dem speziellen Ansatz [16] entsprechenden Mahlprozesse 2. Ordnung erweisen sich tatsächlich als am nächsten den Mahlungen 1. Ordnung verwandt.

So führt die der Theimerschen Zusatzbedingung [9] analoge Bedingung

$$\frac{\partial\,\varrho(z, x)}{\partial z} = 0 \qquad [20]$$

hier ebenfalls auf ein Exponentialgesetz für die Rückstände. Aus

$$\frac{\partial R(x, t)}{\partial t} + \mu(t)\,\varrho(x, x)\,R(x, t) = 0$$

folgt, wenn wir $\mu(t) = d\,\nu(t)/dt$ setzen und [18] berücksichtigen

$$R(x, t) = A(x)\,e^{-\bar{w}(x)\,\nu(t)}$$

oder

$$R(x, t) = R(x, 0)\,e^{-\bar{w}(x)\,\nu^*(t)}, \qquad [21]$$

wobei $\nu^*(t) = \nu(t) - \nu(0)$. Die Rückstände nehmen hier nicht mehr rein exponentiell mit der Zeit ab, der Exponent des Zeitgesetzes ist nicht mehr linear in der Mahldauer, sondern eine kompliziertere Funktion von dieser (der Spezialfall $\nu^*(t) = t$ ergibt sich nur für $\lambda(u) \equiv 1$, ist also stets ein Prozeß 1. Ordnung).

Aus [17], [18] und [20] folgt, daß für Mahlungen von der Art [21] stets

$$h(z, x) = \frac{\partial\,w(x, t)}{\partial x} \qquad [22]$$

gilt, in voller Analogie zu [11] bei den rein exponentiellen Mahlungen 1. Ordnung.

Die Gl. [8] und [21] kann man zusammenfassen in der Rückstandsgleichung

$$R(x, t) = R(x, 0)\,e^{-\int_0^t w(x, t)\,dt} \qquad [23]$$

die sich auf folgende einfache Weise interpretieren läßt:

Da $h(z,x)$ voraussetzungsgemäß von z unabhängig ist, wird von jedem Gramm des Rückstandes in jedem Zeitabschnitt dt der gleiche Bruchteil $w(x,t)\,dt$ in Körner $< x$ zerkleinert. Von dem anfänglichen Rückstand bei x ist also nach Ablauf von dt noch

$$R(x, 0)\,[1 - w(x, 0)\,dt]$$

vorhanden, nach einem weiteren dt noch

$$R(x,0)\,[1 - w(x,0)\,dt][1 - w(x,dt)\,dt],$$

nach einer Mahlung von der Dauer $3\,dt$ beträgt der Rückstand noch

$$R(x,0)[1 - w(x,0)dt[1 - w(x,dt)dt][1 - w(x,2dt)\,dt]$$

usw. Daher wird

$$R(x,t) = R(x,0) \prod_{t=0}^{t} [1 - w(x,t)\,dt],$$

d. h.

$$\ln[R(x,t)/R(x,0)] = \sum_{t=0}^{t} \ln[1 - w(x,t)]\,dt =$$

$$= -\sum_{t=0}^{t} w(x,t)\,dt = -\int_{0}^{t} w(x,t)\,dt,$$

was gleichbedeutend mit [23] ist.

Es ist anzunehmen, daß $v^*(t)$ bei derartigen Mahlungen — ähnlich wie bei den rein exponentiellen Prozessen 1. Ordnung — mit zunehmender Mahldauer über alle Grenzen wächst. Das heißt, daß die Rückstände für alle von Null verschiedenen Korngrößen mit wachsender Dauer der Mahlung notwendig gegen null gehen, die gesamte Mahlgutmenge also bei $t = \infty$ nach vollständiger Zermahlung in Teilchen der Korngröße Null*) zerlegt ist. Wir vermuten, daß auch der Ansatz [16] noch keine Möglichkeit für einen Stillstand der Zerkleinerung nach einer gewissen Mahldauer offen läßt. Der strenge Beweis für diese Behauptung scheint allerdings nicht sehr einfach zu sein.

Wir wollen nun untersuchen, wieweit sich in dem in der Einleitung angedeuteten Sinne durch Vergleiche der Mahlformeln [8] und [21] mit empirischen Mahlungsgesetzen Rückschlüsse auf die Gesetzlichkeiten technischer Zerkleinerungsprozesse ziehen lassen.

4. *Rosin-Rammlersche Mahlprozesse*

Bei granulometrischen Analysen von Mahlpulvern, die in Kugelmühlen hergestellt wurden, findet man in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle Korngrößenverteilungen, die sich mit guter Näherung durch die Rückstandsformel

$$R(x) = G\,e^{-b\,x^n} \qquad [24]$$

darstellen lassen. G ist dabei die Gesamtmasse des Mahlgutes, b und n sind Konstanten. Wenn man Pulver, die Verteilungen nach der Rosin-Rammlerschen Formel [24] aufweisen, weitermahlt, so bleibt zumeist die Form des Verteilungsgesetzes erhalten, doch ändern sich die beiden Verteilungsparameter, vor allem b, dessen Anwachsen die Verfeinerung des Pulvers mit zunehmender Mahldauer wiedergibt. Mahlvorgänge, bei denen die Rückstände von einem bestimmten Zeitpunkt an der Beziehung [24] genügen, bezeichnet man als Rosin-Rammlersche Mahlprozesse. Der einfachste Fall ist jener, bei dem das Mahlgut bereits in Rosin-Rammlerscher Verteilung in die Mahlvorrichtung eingebracht wird.

Man sieht unmittelbar, daß solche Prozesse als exponentielle Mahlungen 1. und 2. Ordnung der von uns untersuchten Arten möglich sind.

$$R(x,t) = G\,e^{-(b_0 + b_1 t)x^n} \qquad [25]$$

ist ein Rosin-Rammler-Prozeß 1. Ordnung. Das Mahlgut wurde zur Zeit $t = 0$ in der Rosin-Rammlerschen Zusammensetzung

$$R(x,0) = G\,e^{-b_0 x^n}$$

in die Mühle eingebracht. Der Vergleich mit [8] zeigt, daß $w(x) = b_1 x^n$, also ist nach [11]

$$h(z,x) = n\,b_1\,x^{n-1}. \qquad [26]$$

Die Beziehungen [25] und [26] wurden von Theimer (1) angegeben, letztere allerdings in einer der Unterteilung des Mahlgutes in endlich breite Korngrößenklassen entsprechenden Form*).

Rosin-Rammler-Mahlungen 2. Ordnung der Art [21] haben die Form

$$R(x,t) = G\,e^{-[b_0 + b_1(t)]x^n} \qquad [27]$$

mit $G \cdot \exp(-b_0 x^n) \equiv R(x,0)$. Der Feinheitsparameter b ist hier nicht mehr linear zeitabhängig, sondern eine kompliziertere Funktion der Mahldauer. Da die Feinheit mit der Mahlung anwächst, ist stets $db/dt = db_1/dt > 0$.

Gemäß [22] gilt für die Mahlung [27] in voller Analogie zu [26]

$$h(z,x) = n\,b_1(t)\,x^{n-1}. \qquad [28]$$

Daß sich — wie in [25] und [27] — nur die Feinheit b mit fortschreitender Mahl-

*) Auf die in diesem Zusammenhang interessierenden prinzipiellen Fragen der nach unten begrenzten Teilbarkeit bzw. der „kritischen Teilchengröße" wird in (3) näher eingegangen.

*) $h_{xx'} = b_1[x^n - (x-1)^n]$. Dies ist gleichbedeutend mit $h_{xx'} = b_1\left[n\,x^{n-1} - \frac{n(n-1)}{2}\,x^{n-2} + - \ldots\right]$, also nicht nur etwas unübersichtlich, sondern auch ungenau.

auer ändert, nicht aber der Dispersitätsparameter n, ist ein allgemeines Charakteristikum Rosin-Rammlerscher Mahlprozesse mit reinem Zerkleinerungseffekt. Wenn nämlich, wie bei allen vorstehenden Untersuchungen vorausgesetzt, nur Pulverkörner zerkleinert werden und keine Sinterungen auftreten, dann können die Rückstände bei jeder beliebigen Korngröße nur ab-, aber nicht zunehmen. Es ist also notwendig $R(x,t_2) \leq R(x,t_1)$ bei $t_2 > t_1$ für alle x. Für Rosin-Rammler-Prozesse [24] gilt demnach $b_2/b_1 \geq x^{n_1-n_2}$, $x^{n_1-n_2}$ ist also beschränkt, was nur bei $n_2 = n_1$ möglich ist, da x beliebig klein, aber auch beliebig groß sein kann.

Reine Zerkleinerungsprozesse vom Rosin-Rammlerschen Typus, bei denen also die Rückstände für jede Korngröße und in jedem Stadium der Mahlung der Rosin-Rammler-Formel genügen, können daher nur nach der Gleichung

$$R(x,t) = G\,e^{-b(t)\,x^n}$$

ablaufen, wobei n von der Mahldauer nicht abhängt. Solche Mahlungen sind im allgemeinen Prozesse 2. Ordnung, im Spezialfall $b(t) = \alpha + \beta t$ von 1. Ordnung.

Von Theimer (2) wurden für Rosin-Rammler-Mahlungen aus den relativen Größen von n und dn/dt allgemeine Schlüsse auf den Zerkleinerungseffekt der Mühle hinsichtlich des Anteils von Bruch („Zersplitterung") und Abrieb an der Kornzerkleinerung gezogen. Für sinterungsfreie Zermahlungen treffen diese Aussagen nach den vorstehenden Überlegungen nicht zu, da dann $dn/dt \equiv 0$.

Die Erfahrung zeigt, daß sich n im Verlauf der Mahlung des öfteren tatsächlich mehr oder (meist) weniger stark ändert. Der Grund hierfür ist unserer Meinung nach weniger in auftretenden Sinterungen der kleinen Pulverteilchen untereinander oder mit größeren Körnern zu suchen, als darin, daß die untersuchten Prozesse gar nicht für alle Korngrößen der Formel [24] streng genügen. Die granulometrisch erfaßten Korngrößenbereiche sind zumeist verhältnismäßig klein, die Meßmethoden vor allem im Feinstkorngebiet noch unzulänglich.

Nach der bisherigen Erfahrung neigt man zu der Auffassung, daß sich Rosin-Rammlersche Pulververteilungen erst mit vorgeschrittener Mahldauer einstellen. Vorher wird man die Formel [24] schon mehr oder weniger gut erfüllt finden, die Dispersität wird sich dabei noch ändern; beim Erreichen des „Rosin-Rammler-Zustandes" nimmt sie dann einen stationären Wert an.

Die Probe auf das Exempel wäre die Mahlung eines streng Rosin-Rammlerschen Pulvers, d. h. eines solchen, das bis zu den kleinsten Teilchen der Formel [24] genügt. Wenn dieses Pulver im Verlauf der Mahlung weiterhin in aller Strenge Rosin-Rammlersch bleiben und sich mit b auch n ändern würde, dann wäre damit die Sinterungswirkung der Mühle isoliert nachgewiesen und zugleich quantitativ erfaßbar geworden.

Zusammenfassung

Unter Verwendung kontinuierlicher Korngrößen-Häufigkeitsverteilungen werden die allgemeinen Rückstandsgleichungen für Mahlungsprozesse 1. und 2. Ordnung aufgestellt und im Hinblick auf ihren allgemeinen mathematischen Charakter diskutiert. Durch Spezialisierung der den Mahleffekt beschreibenden Funktion $h(x, x')$ werden die von Theimer für Prozesse 1. Ordnung mit rein exponentieller Zeitabhängigkeit der Rückstände gefundenen Beziehungen in der kontinuierlichen Darstellung nachgeprüft bzw. erweitert und präzisiert. Sodann wird gezeigt, daß Mahlprozesse mit einer allgemeineren exponentiellen Zeitabhängigkeit der Rückstände als spezielle Mahlungen 2. Ordnung interpretiert werden können. Die Spezialisierung ist analog derjenigen bei den rein exponentiellen Mahlungen 1. Ordnung mit dem Zusatz, daß sich die Abhängigkeit der Mahlfunktion $h(x, x')$ von der augenblicklichen Zusammensetzung des Mahlgutes durch einen korngrößenabhängigen Faktor in der Form $h(x, x', u)\,H(u) = \sigma(x, x')\,\lambda(u)\,H(u)$ wiedergeben läßt, wodurch $h(x, x') = \sigma(x, x') \int \lambda(u)\,H(u)\,du$ wird. Dieser Ansatz führt auf die Rückstandsformel $R(x, t) = R(x, 0) \exp[-w(x)\,\nu^*(t)]$. Die sinterungsfreien Rosin-Rammlerschen Mahlungen

$$R(x, t) = G \exp(-bx^n)$$

gehören zu diesen Prozessen, da, wie abschließend gezeigt wird, der Dispersitätsparameter n bei reiner Zerkleinerungsmahlung sich mit der Mahldauer nicht ändern kann.

Schrifttum

1) Theimer, O., Kolloid-Z. **132**, 135 (1953).
2) Theimer, O., Kolloid-Z. **133**, 45 (1953).
3) Brenner, R. und A. Vidmajer, Metall **9**, 395 (1955).

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt/Main

Perlschnurbildung von Emulsionen im elektrischen Wechselfeld als Relaxationseffekt

Von J. Stauff

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 25. August 1955)

Einleitung

Emulsionen und Dispersionen zeigen im elektrischen Wechselfeld Eigentümlichkeiten, über die bereits vielfach berichtet worden ist. Zum Beispiel führt die Wechselstromelektrophorese bei mikroskopischer Betrachtung zu dem von Cotton und Mouton (1) entdeckten Effekt. Die Partikel erzeugen Linien im Beobachtungsfeld, die durch das Hin- und Herschwingen im Takt des erzeugenden elektrischen Feldes hervorgerufen werden. Svedberg (2) benutzte dies zur Bestimmung der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit unter Zuhilfenahme kommutierter Gleichspannung, die einer Wechselspannung mit „Rechteck"-Charakteristik entsprach.

Unter geeigneten Umständen wird beim Anlegen eines Wechselfeldes ein eigenartiges Zusammenlagern der Teilchen zu perlschnurartigen Gebilden beobachtet. Zwischen diesem von E. Muth (3) bei verdünnter Milch gefundenen Effekt und der Bildung von Fäden in Goldsolen fanden aber Kruyt und Vogel (4) keinen direkten Zusammenhang. Die eigentliche Perlschnurbildung kugelförmiger Teilchen scheint nur auf gröbere Zerteilungen beschränkt zu sein, denn sie wurde z. B. bei AgJ-Solen nicht beobachtet (4). E. Muth (3) erklärte den Effekt durch eine gegenseitige Verschiebung der Ladungen des Teilchens und seiner Ionenwolke. Krasny-Ergen (5) stellte eine ausführlichere Theorie auf, die die Anziehung der Teilchen auf Dipole zurückführt, die im Wechselfeld durch Polarisation entstanden sind.

Eigene Beobachtungen gaben nun Veranlassung, diesen Erscheinungen nachzugehen, vor allem, weil über quantitative Zusammenhänge nichts bekannt war. Die Auffindung und Deutung solcher Zusammenhänge sind daher das Hauptziel dieser Untersuchung.

Experimentelles

Wechselstromelektrophorese wie Perlschnurbildung von Emulsionen wurden im Mikroskop mit Phasenkontrasteinrichtung oder mit Dunkelfeldkondensor untersucht. Die hierzu benutzte Mikrokammer wurde auf einfache Weise aus Objektträgern, Platinfolien von 0,01 mm Dicke und Deckgläsern hergestellt. An einem Zeiß-W-Stativ wurde eine Vorrichtung zur Stromzufuhr angebracht, die schnellen Kontakt mit den Elektroden des Objektträgers herzustellen gestattete. Bei der Perlschnurbildung wurde meist in vertikaler Richtung, bei der Elektrophorese auch in horizontaler Richtung beobachtet. Das Mikroskop besaß eine Vorrichtung zur photographischen Aufnahme der Objekte, ein Okularnetzmikrometer wurde dabei mitphotographiert, um die Aufnahme besser ausmessen zu können. Das Okularmikrometer wurde mit einem Objektmikrometer geeicht.

Die Wechselspannung wurde einem Philips-Generator (GM 2307) entnommen und über einen Gegentaktverstärker mit hoher Leistung verstärkt. Im Bereich von 30—16000 Hz stand damit eine Spannung von maximal 100 V zur Verfügung. Da der Widerstand der Meßzelle > 100 KΩ war, treten keine Verzerrungen auf; die Spannung erwies sich im Oszillographen als rein sinusförmig. Der Elektrodenabstand der Kammer betrug 0,40 mm, so daß Feldstärken bis zu 250 V/cm erzeugt werden konnten.

Präparate

Es wurden in der überwiegenden Mehrzahl „Öl in Wasser"-Emulsionen untersucht. Die positiv geladenen Emulsionen wurden aus Paraffinöl DAB mit Cholesterin und Hexadecyltrimethylammoniumbromid, die negativ geladenen statt diesem mit Na-Hexadecylsulfat (Böhme-Fettchemie) nach der Vorschrift von Schulman und Cockbain (6) hergestellt. Sie erwiesen sich als sehr beständig und gut brauchbar. Einige instabile Zerteilungen von Wasser in Paraffinöl und Wasser in Benzol kamen ebenfalls zur Untersuchung, stabilisierte W-O-Emulsionen waren wenig brauchbar.

Eine Dispersion von Paraffin (Fp. 65°) DAB 6 mit Palmitinsäure in Wasser wurde nach der Vorschrift von Kruyt und Vogel (4) hergestellt.

TiO_2 ergab nach Aufschlämmen in Wasser eine hervorragende Dispersion mit Partikeln $< 1\ \mu$.

Fraktionierung der Emulsionen

Um einigermaßen einheitliche Teilchengrößen der Emulsionen zu erhalten, wurden die rohen Zerteilungen einer fraktionierten Zentrifugierung unterworfen. Die einzelnen Fraktionen wurden jede für sich sechsmal nachfraktioniert. Von jeder Fraktion wurde eine Mikroaufnahme gemacht, die stark vergrößert wurde. Von jeweils etwa 200 Teilchen wurde der Durchmesser durch Ausmessen bestimmt. Die hieraus erhaltenen mittleren Teilchenradien sind bei den jeweiligen Ergebnissen aufgeführt.

Grundsätzlich wurden von den Präparaten, die ausgewertet werden sollten, Mikroaufnahmen gemacht; diese wurden so nachvergrößert, daß 1 μ einem Millimeter entsprach.

Nur zur Messung der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit bei Gleichspannung wurden die Zeiten mit der Stoppuhr gemessen, die im Mikroskop

htbare Teilchen zur Zurücklegung einer Strecke von
oder 60 μ benötigten. Aus 10 Messungen wurde dann
s Mittel genommen.

echselstromelektrophorese

Es kam bei der Prüfung der Wechsel-
romelektrophorese weniger darauf an,
kakte Werte für die elektrophoretische
anderungsgeschwindigkeit zu erhalten;
erfür existieren genügend einwandfreie
ethoden, die der Mikroelektrophorese
berlegen sind. Das Hauptinteresse galt
er Abhängigkeit der Wanderungsgeschwin-
igkeit v von der Frequenz des verwen-
eten Wechselstromes. Aus diesem Grunde
rauchten die Einflüsse des elektrokine-
schen Effektes der Kammerwand nicht
erücksichtigt werden, wenn nur immer im
eichen Abstand der Kammerwand ge-
essen wurde. Dies ließ sich durch ge-
gnete Mikrometereinstellung des Mikro-
ops leicht erreichen.

Verschiedene Aufnahmen von positiv ge-
denen und negativ geladenen Paraffin-
mulsionen wurden bei konstanter Feld-
ärke (200—225 V/cm) und bei Frequen-
n von 20—500 Hz gemacht. Die Ampli-
ude nimmt bei den untersuchten Emul-
onen mit zunehmender Frequenz ab.
bb. 1, Kurve a zeigt die Änderung der
mplitude x_a mit der Frequenz; Kurve b
e Frequenzabhängigkeit des Produktes
$_a \cdot \nu$ (x_a = Amplitude, ν = Frequenz), was
er Wanderungsgeschwindigkeit v_a ent-
richt.

Das Ergebnis beweist, daß in dem unter-
uchten Frequenzgebiet die Schwingungs-
mplitude umgekehrt proportional der Fre-
uenz und die Geschwindigkeitsamplitude
equenzabhängig ist.

Für die Elektrophorese im stationären
eld gilt für die Geschwindigkeit

$$v_g = \frac{\varepsilon\, \zeta\, E}{4\pi\, \eta} = v_{0g}\, E \qquad [1]$$

(ε = Dielektrizitätskonstante, ζ = ζ-Potential,
E = Feldstärke, η = Viskosität).

In unserem Fall ist E eine periodische Funktion, es gilt

$$v = v_0\, E\, e^{i\omega t} \qquad [2]$$

(ω = Kreisfrequenz, t = Zeit),

woraus sich für die Schwingung ergibt:

$$x = \int v\, d\, t = \frac{v_0}{\omega}\, e^{i(\omega t + \pi/2)} \qquad [3]$$

(x = Entfernung von der Ruhelage).

Diese Gesetzmäßigkeit wird für kleinere Teilchen, wie Abb. 1 zeigt, ziemlich gut bestätigt.

(Eine Untersuchung höherer Frequenzen erwies sich als schwierig, da sich bei höheren Feldstärken [> 200 V/cm] die Meßküvette merklich erwärmte; letztere müssen aber angewandt werden, um noch merkliche Schwingungsamplituden beobachten zu können. Stärkere Vergrößerung führte auch nicht zum Ziel, da die Teilchen durch zusätzliche Brownsche Bewegung leicht aus der Abbildungsebene heraustraten und keine scharfen Bilder erzeugten. Subjektive Ausmessung der Amplituden war aus dem gleichen Grunde nicht durchführbar.)

Perlschnurbildung

Bei höherer Wechselspannung und vor allem größeren Teilchen der Emulsionen oder Dispersionen tritt kurze Zeit nach Anlegen der Spannung der Effekt der Perl-

bb. 1. Wechselstromelektrophorese: (a) Abhängigkeit
r Schwingungsamplitude x_a von der Frequenz,
) Abhängigkeit des Produktes $x_a \cdot \nu$ von der Frequenz

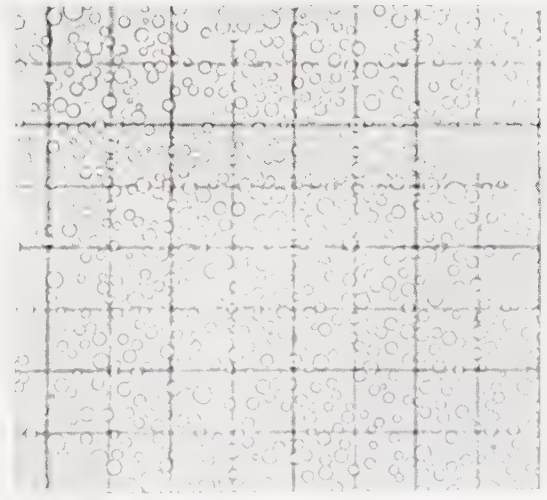


Abb. 2. Emulsion 1b (Paraffinöl-Wasser), mittlerer Teilchenradius 1,3 μ (Seitenlänge eines Quadrates 15 μ)

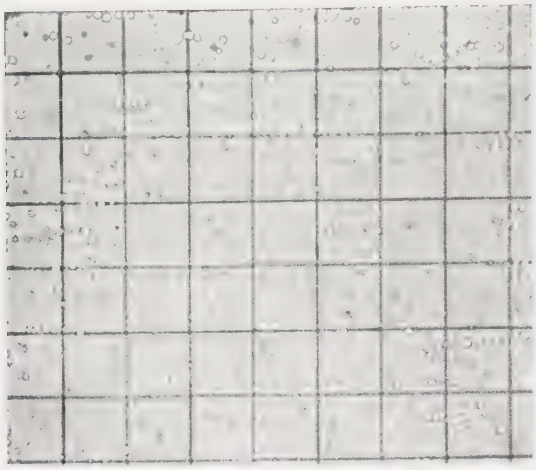


Abb. 3. Emulsion 20/f (Paraffinöl-Wasser) im Wechselspannungsfeld von 30 V/cm (250 Hz)
Feldrichtung ←→

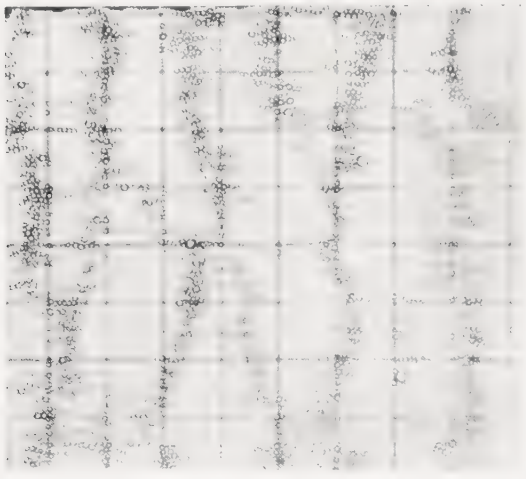


Abb. 4. Emulsion 1b (Paraffinöl-Wasser), mittlerer Teilchenradius 1,3 μ, 200 V/cm (62 Hz)
Feldrichtung ←→

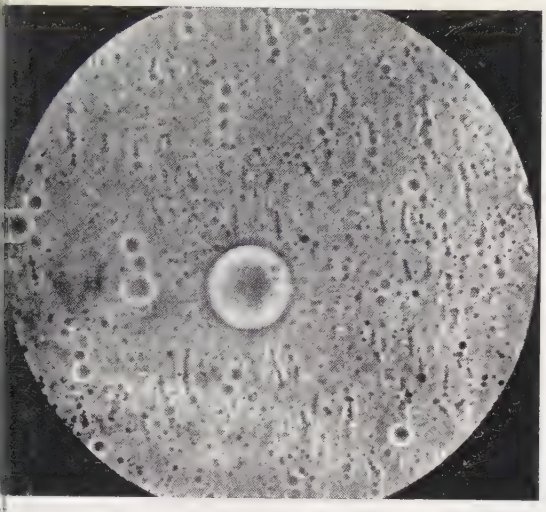
schnurbildung auf, wovon die Abb. 3–5 einige Beispiele zeigen. Dabei war es gleichgültig, ob sich die Teilchen in der Nähe der Glaswand der Küvette befanden oder nicht, oder ob es sich um positiv oder negativ geladene Teilchen handelte. Die Aneinanderlagerung erfolgte dabei immer in Richtung des elektrischen Feldes. Um den Effekt der Ladung der Glaswand zu prüfen, wurden Deckglas und Objektträger mit einer isoelektrischen Gelatineschicht überzogen und das p_H der Emulsion auf den isoelektrischen Punkt der Gelatine eingestellt.

Die Ausschaltung der Elektrokinese konnte dadurch festgestellt werden, daß die Geschwindigkeit der Teilchen unabhängig vom Abstand der Wände wurde. Jedoch trat hier ebenso Perlschnurbildung auf wie ohne diese Vorsichtsmaßnahme. Auf sie konnte daher im weiteren verzichtet werden. In einer mit isoelektrischer Gelatine hergestellten Paraffinölemulsion, die keine Elektrophorese zeigte, trat auch keine Perlschnurbildung auf, der Effekt muß daher mit der elektrischen Ladung, besser gesagt mit der Bildung einer elektrischen Doppelschicht zusammenhängen*).

Bei höherer Feldstärke und größeren Teilchen tritt neben der Bildung von Perlschnüren noch ein weiterer Ordnungseffekt auf, der mit dem bloßen Auge schon als Streifenbildung senkrecht zur Richtung des elektrischen Feldes zu erkennen ist. Auf der Mikroaufnahme der Abb. 4 erkennt man, daß die Perlschnüre sich senkrecht zur Feldrichtung aneinanderlagern, wobei Streifen entstehen, die sich vielfach gabeln und insgesamt ein länglich gestrecktes Netzwerk bilden. Auffallend ist hierbei, daß der Streifenabstand im Mittel ziemlich gleich ist.

Perlschnurbildung senkrecht zur Feldrichtung wurde in Emulsionen von Butanol oder Isobutanol in 20% Alkohol-Wasser-Gemischen mit 0,01% Na-Dodecylsulfat beobachtet. Bei großen Feldstärken und niederen Frequenzen (< 50 Hz) bilden sich auch normale Perlschnüre in der Feldrichtung, bei höheren Frequenzen (> 100 Hz) lösen diese sich auf, und die Tröpfchen lagern sich senkrecht zur Feldrichtung zusammen (vgl. Abb. 5). Dies scheint auf Kraftwirkungen zurückzugehen, die von C. A. Bjerknes (7) als „hydrodynamische Fernkräfte" bezeichnet worden sind. Zwei im gleichen Takt in einer Flüssigkeit schwingende Kugeln sollen sich in ihrer Schwingungsrichtung abstoßen, senkrecht zu ihrer Schwingungsrichtung aber anziehen. In einer Emulsion, in welcher große Tropfen (20 μ) neben kleinen (1 μ) vorhanden waren, konnte ein solcher Effekt besonders gut beobachtet werden. Bei geringfügiger, aber deutlich erkennbarer Schwingung des großen Tropfens in der Feldrichtung wurden die kleinen Tröpfchen wie in einem Strom von beiden Seiten senkrecht zur Feldrichtung angesaugt, wanderten an der Peripherie des großen Tropfens entlang, wurden schließlich nach beiden Seiten in Richtung des Feldes wegge-

*) Feste Paraffindispersionen zeigten den gleichen Effekt wie Emulsionen. Suspensionen von TiO_2 mit Durchmessern < 1 μ bildeten ebenfalls kurze Perlschnüre und sehr ausgeprägte Längsstreifen.



bb. 5. Emulsion Butanol-Äthanol-Wasser, 320 V/cm, 120 Hz (Erklärung im Text).
Feldrichtung ←→

Strömnngsrichtung am großen Tropfen →

hleudert. Auf der Abb. 5 sieht man die erwaschenen Stellen in der Nähe des roßen Tropfens, die von der Strömung der leinen Tröpfchen herrühren. (Die Pfeile eben die Strömungsrichtung an.) Somit t es wahrscheinlich, daß die Bjerknes-räfte eine Rolle bei der Streifenbildung er Perlschnüre der Paraffinöltröpfchen ielen, nur überwiegen hier elektrostati-he Anziehungskräfte die abstoßenden jerknes-Kräfte in der Feld- (und Schwin-ungs-) Richtung; senkrecht zur Feldrich-ung können sich jedoch die anziehenden räfte auswirken.

uantitative Ergebnisse

Die Aufklärung des Wesens der eigen-rtigen Erscheinung der Aggregation im lektrischen Wechselfeld sollte man sich us der Analyse der quantitativen Bezie-ungen der bestimmenden Faktoren er-offen. An dieser Stelle sei bereits betont, aß eine vollständige Aufklärung noch wei-eren Aufwandes an Messungen und Theorie edarf; das vorliegende Material soll aber chon jetzt unterbreitet werden, da sich inige interessante Erkenntnisse ergeben aben.

Als nächstes war ein Weg zu finden, der ur Bestimmung der zwischen den Teilchen uftretenden Anziehungskräfte bzw. ihren Wechselwirkungsenergien führt. Diesen Weg eröffnet ein einfacher Zusammenhang er statistischen Thermodynamik.

In einer Zerteilung von Z Partikeln im Volumen V zwischen denen keine Kräfte auftreten, kann das chemische Potential in erster Näherung durch die Gleichung

$$\frac{dG}{dZ} = kT\left(\ln\frac{Z}{V} - \ln Q_{e1}\right) \qquad [4]$$

ausgedrückt werden. (Hierbei wäre bei Auftreten von translatorischen Freiheitsgraden:

$$Q_{e1} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{e}{V_{frei}}$$

Wird nun ein Aggregat von j Partikeln gebildet und wird dabei eine Energie Δu_j frei, so ist das chemische Potential der Einzelpartikel im Aggregat entsprechend einer früher angestellten Überlegung [9]

$$\frac{dG}{dZ'} = \frac{1}{j}\frac{dG}{dZ_j} = kT\left(\frac{1}{j}\ln\frac{Z_j}{V} - \ln Q_{ej} + \frac{\Delta u_j}{kT}\right) \qquad [5]$$

(Z' = Zahl der Einzelpartikel, die im aggregierten Zustand vorliegen, Z_j = Zahl der Aggregate, j = Zahl der Einzelpartikel pro Aggregat).

Die Größe Q_{ej} läßt sich zwar grundsätzlich angeben, es kann aber darauf verzichtet werden, da sie für die weiteren Ausführungen ohne Belang ist.

Herrscht Gleichgewicht, so ist

$$\frac{dG}{dZ_1} - \frac{1}{j}\frac{dG}{dZ_j} = 0$$

und man erhält

$$\ln\frac{Z_1}{V} - \frac{1}{j}\ln\frac{Z_j}{V} = \ln\frac{Q_{e1}}{Q_{ej}} + \frac{\Delta u_j}{kT} \qquad [6]$$

(j = Zahl der Teilchen pro Aggregat).

Δu_j ist die gesuchte Wechselwirkungsenergie der Teilchen, die zur Bildung eines Aggregates mit j Teilchen führt. Da die chemischen Potentiale der Aggregate mit 2, 3, 4 usw. bis j Teilchen im Gleichgewicht einander gleich sein müssen, gilt für jeden Aggregationszustand eine Gleichung der Form [6].

Zur Bestimmung von Δu_j des Aggregates mit j Partikeln muß die Zahl der Einzelpartikel und der Aggregate mit j Partikeln in einem bestimmten Volumen ermittelt werden. Dies kann im vorliegenden Fall durch Auszählen der Einzelpartikel (Z_1 Z_2 Z_3 Z_4 . . .) sowie der Zweier-, Dreier-, Vierer- usw. Aggregate in einem im Mikroskop optisch abgegrenzten Volumen bei eingeschaltetem elektrischen Feld geschehen.

Außerdem ist zur Berechnung die Kenntnis der Größe Q_{e1}/Q_{ej} notwendig, welche

aber auf einfache Weise gewonnen werden kann. Setzt man nämlich in Gl. [6] $\Delta u_j = 0$, so ist

$$\ln \frac{Z_{01}}{V} = \frac{1}{j} \ln \frac{Z_{0j}}{V} - \ln \frac{Q_{e1}}{Q_{ej}} . \qquad [7]$$

Man braucht also nur die Zahl der Einzelpartikel Z_{01}, der Zweier-, Dreier- usw. Partikel (Z_{02}, Z_{03}, Z_{04} . . .) im gleichen abgegrenzten Volumen bei abgeschaltetem elektrischen Feld (dann ist $\Delta u_j = 0$!) zu bestimmen.

Gl. [6] und [7] zusammen ergeben dann

$$\ln \left(\frac{Z_1}{Z_{01}} \right)_V = \frac{1}{j} \ln \left(\frac{Z_j}{Z_{0j}} \right) = \frac{\Delta u_j}{kT} \qquad [8]$$

Bei der Auszählung der Teilchen ist eine Einschränkung zu machen. Δu_j ist eine potentielle Energie, die grob gesprochen nur in Richtung des elektrischen Feldes wirksam ist; Q ist ja ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß ohne die Energie Δu_j Vielfach-Aggregate auftreten, die in Richtung des nicht eingeschalteten Feldes orientiert sind. Zur Bestimmung von Z_{02}, Z_{03} usw. sind also nur diejenigen Aggregate zu zählen, die parallel zur Feldrichtung liegen. In der Abb. 2 ist dies verdeutlicht, man erkennt, daß eine gewisse Anzahl solcher zufälliger Zweier- und Dreier-Aggregate auftreten, Vierer- und Fünfer-Aggregate sind allerdings schon sehr selten, weshalb diese Komplexe schlecht zu berechnen sind.

Q_{e1}/Q_{ej} ist von der Größe der Teilchen und von deren Konzentration abhängig*).

Die Werte besitzen absolut genommen eine gewisse Unsicherheit, da das bei der Mikrophotographie erfaßte Volumen nicht genau angebbar ist. Die Unsicherheit fällt bei der Bestimmung von Δu_j fort, da sich das Volumen der Zerteilung (siehe Gl. [8]) heraushebt; die Mikroaufnahmen werden vor und nach Einschalten des elektrischen Feldes am gleichen Präparat gemacht.

In den durch das Okularmikrometer abgegrenzten Feldern der Mikroaufnahmen werden die Zahlen der pro Feld vorhandenen Einzelteilchen, Zweier-, Dreier-, Vierer- usw. Aggregate bestimmt. Durch Einsetzen in Gl. [8] erhält man die Energie Δu_j für jede Aggregatgröße. Da sich jedoch vielfach nach Einschalten des Feldes ein Teil der Partikeln der Beobachtung entzieht — sie wandern aus der Abbildungszone des Mikroskops heraus —, ist die Teilchenzahl auf gleiche Gesamtzahl zu korrigieren. Ist $\Sigma_j Z_{0j}$ die Gesamtzahl der Partikel in einem bestimmten Volumen ohne elektrische Feldeinwirkung, $\Sigma_j Z_j$ diejenige mit Feldeinwirkung, so ist zu der linken Seite der Gl. [8] der Ausdruck

$$\left(1 - \frac{1}{j}\right) \ln \left(\Sigma Z_{0j} / \Sigma Z_j \right)$$

zu addieren. Es handelt sich bei dieser Korrektur um nichts anderes als die Berücksichtigung der Ungleichheit der Volumina, die sich bei Vereinigung von Gl. [6] und [7] nicht herausheben. Ein Rechenbeispiel möge das Verfahren erläutern. Eine Paraffinölemulsion (Versuch Nr. 20/f) mit dem mittleren Teilchendurchmesser von 1,3 μ enthielt im Mittel 9,33 Teilchen pro Feld (15 × 15 μ, Tiefe etwa 5—10 μ).

Durch Auszählen der Zweier-, Dreier- und Vierer-Aggregate ohne Feldeinwirkung in Richtung des später einzuschaltenden Feldes erhält man für

Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	
8,23	0,33	0,083	0,063	Teilchen pro Feld.

Man erhält daraus für $\log Z_1 - 1/j \log Z_j$ bei

$j =$	2	3	4
	1,156	— 1,278	— 1,31

Nach Einschalten des Feldes erhielt man folgende Zahlen:

Gesamtzahl 8,95 Teilchen/Feld
Korrektur $f = \log (\Sigma_j Z_{0j}/\Sigma_j Z_j) = + 0{,}02$.

Z_j	6,55	0,89	0,156	0,062
$1/j \log Z_j$	0,82	— 0,115	— 0,267	— 0,30
$(1 - 1/j) \log f$		+ 0,03	+ 0,017	+ 0,013
$1 u_j/2,3\, kT$		— 0,20	— 0,18	— 0,17

Für eine Feldstärke von 30 V/cm (1000 Hz).
Gesamtzahl: 7,05; $f = + 0{,}12$.

$j =$	1	2	3	4
Z_j	4,12	0,75	0,37	0,125
$1/j \log Z_j$	+ 0,62	— 0,065	— 0,143	— 0,23
$(1 - 1/j) \log f$			0,08	0,09
$1 u_j/2,3\, kT$		— 0,4	— 0,44	— 0,37

Für eine Feldstärke von 40 V/cm (1000 Hz).
Gesamtzahl: 6,4; $f = + 0{,}22$.

$j =$	1	2	3	4	5
Z_j	2,06	1,0	0,31	0,31	0,06
$1/j \log Z_j$	0,315	0	— 0,17	— 0,128	— 0,245
$(1 - 1/j) \log f$		0	0,07	0,055	0,044
$1 u_j\, 2,3\, kT$		0,72	0,72	0,82	0,78

Es ist erstaunlich, wie mit einer solchen Statistik mit einer relativ geringen Zahl von Teilchen und der rohen Annäherung der Gl. [8] Energiebeträge errechnet werden können, die innerhalb der einzelnen Aggregatgruppen um höchstens 20% voneinander abweichen.

Die Berechnung von Δu_j kann man vereinfachen, wenn dem Glied $1/j \ln (Z_j/Z_{0j})$ in Gl. [8] ein konstanter Wert F gegeben wird. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß dieser Ausdruck, welcher ja eine Entropieänderung darstellt, in ein und demselben System für alle Aggregatgrößen etwa denselben Wert besitzt. Das ist durchaus plausibel, da die Entropieänderung nur mit einer geringfügigen Zunahme der Schwingungen der Teilchen in einer Richtung zusammenhängt. Der Wert selbst ist leicht aus wenigen Auswertungen nach dem genaueren Verfahren zu ermitteln. Man erhält dann

$$\frac{1 u_j}{2,3\, kT} = \log \frac{Z_1}{Z_{01}} - \log \frac{\Sigma_j Z_{0j}}{\Sigma_j Z_j} \qquad F$$

(Der letzte Summand dient der Volumenkorrektur, wie oben erörtert wurde.) Bei den meisten der folgenden in Tabelle 1 gemachten Angaben wurden die Werte nach der vereinfachten Methode berechnet, nur bei sehr geringfügigem Aggregationsgrad wurde die genauere herangezogen.

*) Die Methode wäre geeignet, Q_{ej} zu bestimmen, da sich Q_{e1} abschätzen läßt; doch gehört dies nicht in den Rahmen dieser Arbeit.

Wechselwirkungsenergien von Paraffinöl-Wasser-Emulsionen

$$a = -\Delta u_j/kT,\ b = -\Delta u_j/kTE^2$$

Emulsion Nr.	1b		3b		10/f*)		20/f		5b		5f	
Teilchenradius (10^{-4} cm)	1,3		0,83		0,83		0,65		0,35		0,33	
Feldstärke (V/cm)	12,5		37,5		30		30		125		156	
Frequenz (Hz)	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
62,5	1,29	$8{,}3 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	0,73**	$8{,}1 \cdot 10^{-4}$	0,39	$2{,}3 \cdot 10^{-5}$	—	—
100	—	—	—	—	0,95	$1{,}06 \cdot 10^{-3}$	0,67	$7{,}4 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,51	$2{,}1 \cdot 10^{-5}$
125	1,13	$7{,}2 \cdot 10^{-3}$	1,0	$7{,}1 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—	0,46	$2{,}8 \cdot 10^{-5}$	—	—
200	—	—	—	—	0,95	$1{,}06 \cdot 10^{-3}$	0,67	$7{,}4 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,44	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
250	0,53	$3{,}4 \cdot 10^{-3}$	0,64	$4{,}55 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—	0,41	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	—	—
500	0,21	$1{,}34 \cdot 10^{-3}$	0,57	$4{,}05 \cdot 10^{-4}$	0,65	$0{,}72 \cdot 10^{-3}$	0,5	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$	0,28	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$	—	—
1000	0,12	$0{,}74 \cdot 10^{-3}$	0,21	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	0,25	$0{,}28 \cdot 10^{-3}$	0,32	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$	(0,4	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$)	—	—
2500	—	—	—	—	0	0	0,02	$0{,}22 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—

*) Emulsion 10/f hat eine elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit von $7{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm/sec V gegenüber $6.9 \cdot 10^{-5}$ cm/sec V der Emulsionen 1b und 3b.
**) 50 Hz.

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die aus den vorstehenden Beispielen gewonnenen Werte für $\Delta u_j/kT$ bei steigender Feldstärke zusammengestellt.

Tabelle 2

Paraffinöl-Wasser-Emulsion Nr. 20/f
$\delta = 0{,}65\ \mu$, $\nu = 1000$ Hz

E in V/cm	E^2	$\Delta u_j/kT$
20	400	— 0,452
30	900	— 0,93
40	1600	— 1,75

Ein Vergleich mit den Werten für E^2 läßt leicht erkennen, daß Δu_j dem Quadrat der Feldstärke proportional ist.

Abb. 6 zeigt die Abhängigkeit von $\log \Delta u_j/kTE^2$ von dem Logarithmus des mittleren Teilchenradius. Da die Effekte selbst bei verschiedenen Feldstärken beobachtet werden mußten, wurden die berechneten Werte von $\Delta u_j/kT$ durch E^2, ausgedrückt in V/cm, dividiert. Aus der Neigung der logarithmischen Geraden ist zu entnehmen, daß $\Delta u_j/kTE^2$ der 5. Potenz des mittleren Teilchenradius proportional ist.

Auf Abb. 7 ist die Frequenzabhängigkeit von $-\Delta u_j/kTE^2$ von Emulsionen verschiedener Teilchenradien dargestellt. Die Meßwerte entsprechen den Punkten, während die ausgezogenen Kurven nach der unten entwickelten Theorie berechnet worden sind.

Abb. 6. Abhängigkeit der Größe $-\Delta u_j/kTE^2$ vom Teilchenradius, δ in logarithmischem Maßstab

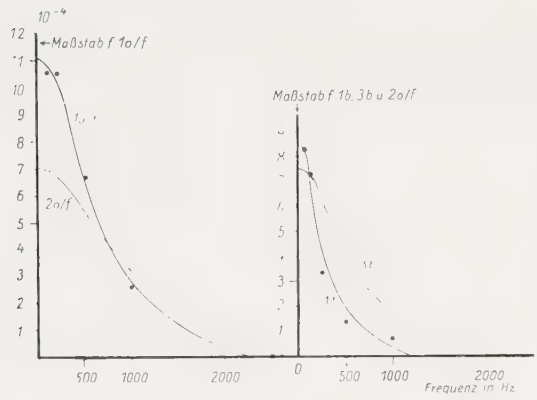


Abb. 7. — $\Delta u_j \, kTE^2$ in Abhängigkeit von der Frequenz für verschiedene Teilchenradien. 1b: $\delta = 1{,}3\ \mu$, 10/f: $\delta = 0{,}83\ \mu$, 3b: $\delta = 0{,}83\ \mu$, 20/f: $\delta = 0{,}65\ \mu$ (der Ordinatenmaßstab für die 1b-Kurve ist mit 10^{-2}, der für die 3b- und die 20/f-Kurve mit 10^{-3} zu multiplizieren). Die ausgezogenen Kurven sind berechnet

Diskussion der Ergebnisse

Wenn es jetzt darum geht, die gefundenen Ergebnisse zu deuten, so sei zunächst betont, daß es sich bei der Bildung der Perlschnüre in der Feldrichtung um keine hydrodynamische Fernwirkung nach C. A. Bjerknes handeln kann. Diese müßte in entgegengesetzter Weise eine Abstoßung der Teilchen in der Feldrichtung bewirken. Die Anziehung senkrecht zur Feldwirkung wäre aber mit Bjerknes-Kräften zu erklären (vgl. oben). Eine Abschätzung der abstoßenden Bjerknes-Kräfte in der Feldrichtung ergibt jedoch, daß diese zu klein sind, um neben den gefundenen Werten für Δu_j eine Rolle zu spielen. Die Streifenbildung (Abb. 4) könnte demnach nur durch schwache Kräfte bewirkt werden. Eine Berechnung hat aber wenig Sinn, da es sich hier um Gebilde — nämlich Kugelketten — handelt, auf die die einfachen von Bjerknes (7) für Kugeln abgeleiteten Gesetze nicht anzuwenden sind; dies um so mehr, wenn man berücksichtigt, daß sie nur für Entfernungen zwischen zwei Kugeln gelten, bei denen die dritte Potenz des Verhältnisses von Kugelradius zu Entfernung zu vernachlässigen ist. Daß aber diese Kräfte für die Wirkung senkrecht zum Feld überhaupt eine Rolle spielen, erkennt man allerdings aus dem Beispiel der Butanol-Äthanol-Wasser-Emulsion.

Man geht sicher nicht fehl, wenn man die Ursache der Anziehung in der Richtung des Feldes in einem elektrischen Effekt sucht. Die Erklärungen von E. Muth (3) und Krasny-Ergen (5) dürften im wesentlichen zutreffen; durch Polarisation der elektrischen Atmosphäre der Teilchen entstehen Dipole in der Feldrichtung, die im Takt der Frequenz ihr Vorzeichen wechseln. Hierbei stehen sich jeweils in einer Linie positive und negative Ladungen gegenüber. Krasny-Ergen betrachtet das Teilchen als leitende Kugel, dadurch entsteht ein Ausdruck, in dem die Anziehungsenergie der dritten Potenz des Kugelradius proportional ist*).

Eine Frequenzabhängigkeit von Δu_j darf dabei nicht auftreten, da die Ladungen ohne Reibung verschiebbar sein sollen. Dies steht im Widerspruch zu den gefundenen Ergebnissen, die eine deutliche Frequenzabhängigkeit und ebenso eindeutig eine Abhängigkeit nicht von der dritten, sondern der fünften Potenz des Teilchenradius nachweisen konnten.

Im folgenden soll nun versucht werden, wenigstens näherungsweise das Anziehungspotential zweier gleichgroßer Teilchen zu berechnen und zu sehen, wie weit eine solche Beschreibung die gefundenen Ergebnisse wiederzugeben vermag.

Es wird dabei von der Vorstellung ausgegangen, daß durch das elektrische Feld eine Polarisation der Ionenatmosphäre des Teilchens hervorgerufen wird. Die Polarisation wechselt im Takt der Frequenz, so daß sich bei der Betrachtung zweier Kugeln immer ein positiv geladenes Raumelement einem negativ geladenen oder umgekehrt gegenüberstehen. Das hieraus resultierende Potential läßt sich auf einfache Weise durch das Potential zweier in Reihe stehender Dipole (+ −+ −) angeben, es beträgt:

$$\Delta u_2 = \frac{(e_j \, x)^2}{r^3} \qquad [9]$$

(x = Entfernung der Ladungen, r = Entfernung der Dipole, e_j = Ladung).

Das Moment ist nicht konstant, sondern schwankt im Takt des erzeugenden Feldes; für die Angabe der potentiellen Energie würde aber der zeitliche Mittelwert des Dipolmomentes genügen.

Zur angenäherten Berechnung soll an ein Verfahren von Eucken (8) angeknüpft werden, das in einfacher Weise den Relaxationseffekt der Ionenwolke einer Elektrolytlösung zu berechnen gestattet. Es ist rein qualitativ ohne weiteres einzusehen,

*) Die von Krasny-Ergen berechneten Werte sind im Vergleich mit den hier erhaltenen um einige Zehnerpotenzen zu hoch.

daß eine Polarisation der Ionenatmosphäre des Teilchens nur dann Bedeutung haben kann, wenn diese Polarisation eine gewisse Zeit existenzfähig ist und nicht nach kurzer Zeit durch die Brownsche Bewegung der Gegenionen zusammenbricht.

Bei der Bewegung des Teilchens in einer (positiven) Richtung bewegt sich die entgegengesetzt geladene Ionenwolke in der entgegengesetzten Richtung; ihre Wirkung $\varphi(x)$ wird aber nach der Zeit t auf den $e^{t/\tau}$-ten Betrag herabsinken, denn in der Relaxationszeit τ soll $\varphi(x)$ auf den e-ten Teil fallen. Um den zeitlichen Mittelwert zu erhalten, braucht man nur über alle Wirkungen zu integrieren und durch das Integral der Zeitfunktion zu dividieren.

Im vorliegenden Falle führt das Teilchen periodische Bewegungen aus; damit wird auch die Wirkung periodisch und ihre Zeitfunktion muß einen Faktor enthalten, der diese Periodizität berücksichtigt.

Welche Funktion am zweckmäßigsten gewählt wird, geht aus folgenden Überlegungen hervor:

Angenommen die Teilchenbewegung wird durch eine Cosinus-Funktion beschrieben; es befindet sich dann zur Zeit null beim größten Ausschlag in positiver Richtung — die Wirkung der Ionenwolke ist dann gleich null. Nun bewegt sich das Teilchen zur Ruhelage und darüber hinaus zum größten Ausschlag in negativer Richtung ($t = \pi$) — mit dieser Bewegung tritt eine Wirkung $\varphi_1(x)$ auf, die bei π ihr Maximum erreicht, dabei aber dauernd mit $e^{-t/\tau}$ abklingt. Bei der Rückbewegung des Teilchens von π nach 2π tritt nun eine entgegengesetzte Wirkung der Wolke $\varphi_2(x)$ auf, die bei π beginnt und bei 2π ihr Maximum unter Abklingen erreicht. (Hierbei ist zur Veranschaulichung des Bildes eine große Relaxationszeit angenommen.) Die Gesamtwirkung $\varphi_1(x) + \varphi_2(x)$ läßt sich somit durch eine Funktion

$$\varphi_{1,2}(x)\,[1 - \cos\omega t - (1 - \sin\omega t)] = \\ = \varphi_{1,2}(x)\,(\sin\omega t - \cos\omega t)$$

darstellen. Wenn die Teilchenbewegung nicht einer Cosinus-, sondern einer Sinus-Funktion gehorcht, erhält man

$$\varphi_{1,2}(x)\,(\cos\omega t - \sin\omega t).$$

Da es jetzt nur darauf ankommt, den Mittelwert dieser Differenz zweier orthogonaler Funktionen zu berechnen, kann man statt dieser die Funktion

$$\cos\omega t - i\sin\omega t = e^{-i\omega t}$$

zur Beschreibung verwenden, nur muß man darauf achten, daß wie für die Amplitude so auch für die Größe des Mittelwertes der Betrag der komplexen Zahl maßgebend ist. Zur Berechnung des Mittelwertes soll daher folgender Ansatz versucht werden:

$$\varphi(x) = \frac{\int_0^\infty \varphi(x)\, e^{-i\omega t}\, e^{-t/\tau}\, dx}{\int_0^\infty e^{-i\omega t}\, e^{-t/\tau}\, dx}. \qquad [10]$$

Die hier interessierende Wirkung der Ionenwolke ist das Dipolmoment $e_i x$, das durch die Ladungsschwerpunkte des Teilchens und der Ionenwolke im Abstand x erzeugt wird.

Um Gl. (10) integrieren zu können, ist t als Funktion von x darzustellen:

$$x_t = \frac{v_a}{\omega}\, e^{i(\omega t - \pi/2)}. \qquad [11]$$

Hierbei handelt es sich zwar nur um die Bewegung des Teilchens selbst, die Entfernung x der Ladungsschwerpunkte vom Teilchen und seiner Ionenatmosphäre ergeben sich aber leicht, wenn man für v_a die Summe v_x der Geschwindigkeitsamplituden des Teilchens und der Gegenionen einsetzt:

$$x = \frac{v_x}{\omega}\, e^{i(\omega t + \pi/2)}, \qquad [12]$$

wofür auch

$$x = \frac{v_x}{\omega} \sin\omega t$$

geschrieben werden kann.

Man erhält daraus

$$t = \frac{1}{\omega} \arcsin\left(\frac{x\omega}{v_x}\right). \qquad [13]$$

Näherungsweise soll nun t als lineare Funktion von x angesehen und für v_x der zeitliche Mittelwert eingesetzt werden. Mit anderen Worten, die Geschwindigkeit wird als linear angesehen, springt aber im Takt der Frequenz von positiven zu negativen Werten (Rechteckschwingung). Da das Vorzeichen von v_x unerheblich ist (die Dipolanziehung bei Hin- und Rückbewegung ist gleich), ergibt sich

$$v_{0x} = \frac{2}{\pi} v_{0x}\ *).$$

*) Daß der Fehler nicht sehr groß ist, sieht man, wenn man

$$\frac{1}{\omega} \arcsin\left(\frac{x\omega}{v_x}\right)$$

in eine Reihe entwickelt; diese lautet:

$$\frac{x}{v_x}\left[1 + \frac{1}{6}\left(\frac{x\omega}{v_x}\right)^2 + \frac{3}{40}\left(\frac{x\omega}{v_x}\right)^4 + \dots\right]$$

da $x\omega/v_x \ll 1$ ist, spielt schon das zweite Glied kaum noch eine Rolle.

Mit $t = -x\pi/2v_{ox}$ erhält man:

$$e_j x = e_j \frac{\int_0^\infty x\, e^{-\frac{x\pi}{2v_{0x}}\left(i\omega+\frac{1}{\tau}\right)} dx}{\int_0^\infty e^{-\frac{x\pi}{2v_{0x}}\left(i\omega+\frac{1}{\tau}\right)} dx} = \frac{2e_j v_{0x}\tau}{\pi(1+i\omega\tau)}. \quad [14]$$

Nach Umrechnung des komplexen Ausdruckes wird daraus

$$e_j x = \frac{2v_{0x} e_j \tau}{\pi\sqrt{1+\omega^2\tau^2}} e^{-i\alpha}, \quad [15]$$

mit $\operatorname{tg}\alpha = -\omega\tau$.

Der Betrag dieser komplexen Zahl stellt den gesuchten Mittelwert dar; der Winkel entspricht der Phasenverschiebung. Wenn für $2v_{ox}/\pi$, — der ja selbst ein Mittelwert ist —, wieder $v_{ox}\, e^{i\omega t}$ gesetzt wird, erhält man:

$$e_j x = \frac{e_j \tau\, v_{0x}}{\sqrt{1+\omega^2\tau^2}} e^{i(\omega t-\alpha)} \quad [15a]$$

Unter Berücksichtigung von Gl. [9] ergibt sich weiter:

$$\Delta u_j = \frac{4 v_{0x}^2 e_j^2 \tau^2}{\pi r^3 (1+\omega^2\tau^2)}. \quad [16]$$

Eine Berechnung von e_j kann man auf folgende Weise vornehmen: Das Potential ζ zwischen Teilchen und beweglicher Ionenwolke ergibt sich aus der Elektrophorese-Gleichung zu:

$$\zeta = \frac{v_{0g}\, 4\pi\eta}{\varepsilon}. \quad [17]$$

(ε = Dielektrizitätskonstante).

Andererseits kann für das Potential zweier konzentrischer Kugeln der Radien δ und $\delta + \sigma$ gesetzt werden

$$\zeta = \frac{e_j}{\varepsilon}\left(\frac{1}{\delta+\sigma} - \frac{1}{\delta}\right), \quad [18]$$

nach Gleichsetzung erhält man

$$e_j = v_{0g}\, 4\pi\eta\left(\frac{\delta^2}{\sigma} + \delta\right). \quad [19]$$

Da $\sigma \ll \delta$ ist — die Kugelradien sind einige Zehnerpotenzen größer als die Doppelschichtdicke —, ist es genau genug

$$e_j = v_{0g}\, 4\pi\eta\, \delta^2/\sigma \quad [20]$$

zu setzen.

Benutzt man für die Relaxationszeit der Ionenatmosphäre den aus der Elektrolyttheorie geläufigen Ausdruck:

$$\tau = \frac{6\pi\varrho\eta}{2kT} \cdot \frac{1}{\varkappa^2} \quad [21]$$

(ϱ = wirksamer Radius der Gegenionen, k = Boltzmann-Konstante, T = Temperatur, η = Viskosität), so ist zu klären, was hier für $1/|\varkappa|^2$, den mittleren Radius der Ionenwolke, einzusetzen ist. Man kann versuchen, das Quadrat der Summe des Teilchenradius δ und der Dicke der Doppelschicht σ anzusetzen, bei größeren Partikeln würde aber auch σ zu vernachlässigen sein. (Dies ist an sich sinnvoll, denn die Relaxationszeit ist als die Zeit zu bezeichnen, in welcher die Wirkung der Ionenatmosphäre auf den e-ten absinkt, wenn das Teilchen samt seiner Ladung plötzlich entfernt wird.) Für τ soll daher folgender Ansatz versucht werden:

$$\tau = \frac{6\pi\varrho\eta}{2kT}\delta^2. \quad [22]$$

Für niedrige Frequenzen ($1 + \omega^2\tau^2 = 1$) ergibt sich dann für Gl. [16] und [22] mit $r = 2\delta$ (Berührung der Kugeln) und $v_x = v_{ox} \cdot E$

$$\Delta u_j = \frac{1}{2\delta^3}\left(\frac{v_{0g} v_{0x} 12\pi\eta^2\delta^4\varrho}{\sigma k T}\right)^2 = 72\left(\frac{v_{0g} v_{0x}\pi\eta^2\varrho}{\sigma\varkappa T}\right)^2 \delta^5 E^2. \quad [23]$$

Eine numerische Berechnung von Δu_j ist wegen der Unkenntnis der Doppelschichtdicke σ nicht möglich. Eine Kontrolle kann nur dadurch versucht werden, daß nicht Δu_j, sondern σ für Emulsionen mit verschiedenen Teilchenradien berechnet wird. Folgende Zusammenstellung zeigt, daß die Werte für σ eine vernünftige Größenordnung besitzen und relativ gut übereinstimmen:

Emulsion Nr.	σ
1b	$12 \cdot 10^{-8}$
3b	$12 \cdot 10^{-8}$
10/f	$9{,}7 \cdot 10^{-8}$
20/f	$9{,}1 \cdot 10^{-8}$

Wichtiger ist allerdings, daß Gl. [23] die experimentell gefundene Abhängigkeit von δ^5 und E^2 richtig wiedergibt.

Ein Vergleich der Theorie mit dem Experiment kann aber auf andere Weise besser durchgeführt werden. Schreibt man Gl. [16] in der Form

$$-\Delta u_j = A \frac{1}{\frac{1}{\tau^2} + \omega^2} \quad [24]$$

so erkennt man, daß bei $\omega = 1/\tau$ der Betrag von $-\Delta u_j = A/2$ wird. A ist der Wert für $-\Delta u_j$ bei $\omega = 0$; dieser läßt sich durch Extrapolation der gefundenen Δu_j-ω-Werte leicht angeben. Damit ist es möglich, durch Ablesen der Frequenz bei $A/2$ (der Halbwertsfrequenz) die Größe τ zu bestimmen.

Die Halbwertsfrequenzen, die auf diese Weise ermittelt wurden, ergeben folgende Werte:

Emulsion Nr.	δ	$\nu_{1/2}$	τ (Halbwert)	τ (n. Gl. [22])
1b	1,3 μ	210 Hz	$7{,}6 \cdot 10^{-4}$	$6{,}8 \cdot 10^{-4}$
10/f	0,83 μ	600 Hz	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	$2{,}8 \cdot 10^{-4}$
3b	0,83 μ	570 Hz	$2{,}8 \cdot 10^{-4}$	
20/f	0,65 μ	950 Hz	$1{,}67 \cdot 10^{-4}$	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$

Die Übereinstimmung der aus den Halbwertsfrequenzen errechneten Relaxationszeiten mit den nach Gl. [22] gewonnenen ist somit befriedigend.

Für eine weitere Prüfung wurden die Werte für τ aus der Gl. [22] ermittelt und $-\Delta u_j$ nach Gl. [24] berechnet. (Für A wurden Werte eingesetzt, die durch Extrapolation der experimentellen Werte auf $\omega = 0$ erhalten wurden.) Die hierdurch gewonnenen Frequenzabhängigkeiten sind in Abb. 7 als ausgezogene Kurven dargestellt. Man erkennt auch hier, daß die experimentellen Ergebnisse durch die Theorie in befriedigender Weise beschrieben werden. — Die Theorie versagt allerdings bei Teilchen von $< 0{,}4\ \mu$ Radius; hier werden Halbwertsfrequenzen gefunden, die wesentlich kleineren Relaxationszeiten entsprechen, als nach Gl. [24] zu erwarten wäre. Das ist insofern nicht verwunderlich, als bei der vereinfachten Theorie die Brownsche Bewegung der Teilchen nicht berücksichtigt wurde. Diese ist bei den großen Teilchen nicht erheblich, bei kleineren aber nicht mehr zu vernachlässigen, da ihre Bewegung dann sehr viel komplizierter ist als die einer einfachen, angenähert harmonischen Schwingung.

Die Perlschnurbildung in Feldrichtung kann somit auf einen Relaxationseffekt der Ionenatmosphäre der Teilchen zurückgeführt werden, wobei die Relaxationszeit für Teilchen mit Radien $> 0{,}6\ \mu$ dem Quadrat dieser Radien proportional ist. Wenn, wie bei den Butanol-Äthanol-Wasser-Emulsionen, die Anziehung in Feldrichtung von vornherein schwach ist, können sich zwar bei niederen Frequenzen noch Perlschnüre ausbilden, bei steigenden Frequenzen (> 100 Hz) wird wegen der Größe der Teilchen von mehr als 4 μ Radius (Halbwertsfrequenz ~ 60 —80 Hz) die Anziehung sehr schnell kleiner, die Geschwindigkeit wird aber eher noch größer werden, weil die bremsende Relaxationskraft abnimmt. Es kommt nun zu einer Anziehung senkrecht zur Feldrichtung, da die Bjerknes-Kräfte im wesentlichen von der Geschwindigkeit abhängen.

Welche Bedeutung die hier beschriebenen Erscheinungen im Gebiet kleinerer Teilchen — also in kolloiden Systemen im engeren Sinne —. haben, müssen weitere Untersuchungen zeigen; hier ist — auch mit ultramikroskopischer — direkter Beobachtung zunächst nicht weiterzukommen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich an dieser Stelle für die Gewährung einer Sachbeihilfe und der Research Corporation, New York, für großzügige Unterstützung vielmals danken.

Zusammenfassung

Die Bildung von „Perlschnüren" beim Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes wurde an fraktionierten Paraffinöl-Wasser-Emulsionen quantitativ untersucht.

In einer zur mikroskopischen Beobachtung und photographischen Aufnahme geeigneten Küvette wurde zunächst die Elektrophorese bei sinusförmigem Wechselstrom untersucht und gefunden, daß die Schwingungsamplituden der Tröpfchen der Frequenz des Wechselstromes im Gebiet von 30—500 Hz umgekehrt proportional sind.

Die zur Perlschnurbildung führende Anziehungsenergie in Richtung des elektrischen Feldes wurde mit Hilfe einer einfachen statistischen Methode durch Auszählen der einfachen und der aggregierten Teilchen auf, Mikroaufnahmen bestimmt. Hierbei wurde gefunden, daß diese Energie dem Quadrat der Feldstärke und der fünften Potenz des Teilchenradius proportional ist, sowie mit zunehmender Frequenz des Wechselstromes abnimmt.

Zur Erklärung dieser Ergebnisse wurde eine Hypothese entwickelt, die auf der Annahme einer Polarisation der Ionenathmosphäre der Teilchen beruht. Die Rechnung mußte dabei die Relaxationszeit der Ionenatmosphäre berücksichtigen; mit einem Näherungsverfahren gelingt es aber, nicht nur die experimentell gefundenen Abhängigkeiten von Teilchenradius, Feldstärke und Frequenz zu beschreiben, sondern auch aus den experimentellen Daten die Relaxationszeiten zu bestimmen.

Erstmalig beobachtete Streifenbildung der Emulsionen senkrecht zur Feldrichtung wurden auf hydrodynamische Kräfte nach C. A. Bjerknes zurückgeführt.

Schrifttum

1) Cotton und Mouton, J. Chim. Phys. **4**, 365 (1906).
2) The Svedberg, Kolloid-Z. **24**, 156 (1919).
3) Muth, E., Kolloid-Z. **41**, 97 (1927).
4) Kruyt, H. R. und J. G. Vogel, Kolloid-Z. **95**, 2 (1941).
5) Krasny-Ergen, W., Hochfrequenztechnik und Elektroakustik **48**, 126 (1936).
6) Schulman, J. H. und E. G. Cockbain, Trans. Far. Soc. **36**, 661 (1940).
7) Bjerknes, C. A., Hydrodynamische Fernkräfte, Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 195 (Leipzig 1915).
8) Eucken, A., Lehrbuch der Chem. Phys. II, 2, S. 1086ff. (Leipzig 1944).
9) Stauff, J., Kolloid-Z. **118**, 73 (1950).

From the Chemistry Department Lucknow University (India)

Charge and Stability of Colloids XX

Effect of Non-Electrolytes

By A. C. Chatterji and P. Tewari

(Eingegangen am 17. August 1955)

Introduction

Klein (1) has studied the effect of various non-electrolytes like iso-amyl and heptyl alcohol, benzene, chloroform, aniline etc. on gold sol and has shown that the negatively charged hydrophobic gold sol may be at least partially coagulated by ethyl alcoholic solution of the above substances. Andersan (2) has shown that sucrose has definite peptizing effect upon colloidal gold in presence of various coagulating electrolytes. Bolam (3) studied the action of shaking various immiscible organic liquids with gold sol and observed that most of the organic liquids when in very pure state show rather no effect when shaken with gold sol. Tsutsui (4) has shown that the stability of gold hydrosol towards coagulation by sodium chloride solution is lowered by ethyl alcohol, urethane and carbamide.

In this paper we have studied the effect of saturated alcohols (methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl, n-amyl and n-hexyl) on the coagulation of gold sol with barium chloride as coagulating electrolyte to study the sensitisation and protection phenomenon. The progress of coagulation has been studied by observing the change in absorption values on a Spekker absorptiometer.

Experimental

Gold sol was prepared by formaldehyde method of Zsigmondy modified by Elliot (5). The sol was dialysed against distilled water for about 24 hours and stored in Jena bottles. Conductivity water was used to make up solutions. A. R. alcohols were distilled and used.

5 c.c. of the sol together with varying amounts of the non-electrolytes were taken in a series of test tubes (I). Into another series of test tubes 0.8 c.c. of N/100 $BaCl_2$ solution with requisite quantity of conductivity water to make the total volume of the colloid-electrolyte mixture 10 c.c. were taken (II). The contents of (I) and (II) were mixed by pouring back and forth five times to insure uniformity. A blank experiment, in which the amount of the electrolyte was the same, but no non-electrolyte was added, was also performed. The method of carrying out the observation was the same as in our last paper (6).

1 cm. pathlength cells and kodak filter No 4 were used. The results obtained are given below. K denotes the absorption coefficient log I/I_t.

Gold Sol

Concentration of the sol = 48 milligrams per litre. Sp. Conductivity of the sol = 2×10^{-5} mhos.

Table I

Methyl alcohol

Time in minutes	$K \cdot 10^3$ values in presence of methyl alcohol								
	0.0%	0.5%	1.0%	2.0%	5.0%	10.0%	20.0%	30.0%	40.0%
1	38.5	38.8	39.8	40.0	40.6	42.4	43.5	43.2	43.5
2	36.5	36.5	37.5	37.8	38.8	40.0	40.8	41.5	40.5
4	33.8	34.0	35.4	36.0	37.4	38.4	39.6	39.0	37.5
8	32.2	32.5	33.5	35.2	36.4	37.4	38.2	37.2	34.0
12	31.0	31.2	32.5	34.5	36.0	37.0	37.8	36.0	30.5
16	30.0	30.5	32.0	33.5	36.5	36.5	37.4	35.2	29.5
20	29.5	29.8	31.6	33.0	35.2	36.2	37.0	34.0	28.8
25	29.0	29.0	31.0	32.8	—	35.8	—	33.3	28.2
30	28.2	28.5	30.5	32.0	35.0	35.4	36.5	32.5	27.4

Table II

Ethyl alcohol

Time in minutes	$K \cdot 10^3$ values in presence of ethyl alcohol								
	0.0%	0.5%	1.0%	2.0%	5.0%	10.0%	20.0%	30.0%	40.0%
1	38.0	38.0	38.0	37.8	37.8	37.0	38.0	40.0	41.0
2	36.0	36.0	35.8	35.2	34.5	34.2	36.0	37.0	39.0
4	33.8	33.2	32.6	32.5	32.2	32.2	33.6	35.5	37.6
8	32.2	32.0	31.5	30.8	30.2	30.0	31.8	33.0	36.5
12	31.0	30.2	29.6	29.2	29.0	28.8	30.6	32.0	34.8
16	30.0	29.6	29.0	28.8	28.6	27.8	29.2	30.5	32.5
20	29.5	28.8	28.6	28.2	27.8	27.0	28.5	29.0	32.4
30	28.2	27.6	27.4	27.0	26.8	26.5	26.8	27.4	31.2

Table III

n-propyl alcohol

ne in utes	$K \cdot 10^3$ values in presence of n-propyl alcohol 0.0%	0.5%	1.0%	2.0%	5.0%	10.0%	20.0%	40.0%
1	38.0	38.6	39.0	39.4	42.0	49.5	49.8	40.0
2	36.0	36.0	37.5	37.8	40.0	—	—	37.5
4	33.8	34.4	35.0	35.5	38.4	—	—	35.0
8	32.2	32.5	33.2	34.0	36.2	49.0	—	—
2	31.0	31.8	32.0	33.0	35.0	48.5	—	32.5
5	30.0	30.5	31.0	32.5	35.0	—	48.5	31.0
0	29.5	30.0	30.5	32.0	34.0	47.8	—	—
0	28.2	28.6	29.5	31.0	32.0	46.8	48.0	30.0

Table IV

n-butyl alcohol

e in utes	$K \cdot 10^3$ values in presence of n-butyl alcohol 0.0%	0.5%	1.0%	2.0%	5.0%
1	38.0	38.4	38.8	39.0	46.5
2	36.0	36.5	37.0	37.8	45.0
4	33.8	35.4	36.4	36.5	42.0
8	32.2	33.8	34.5	35.2	40.6
2	31.0	33.0	33.5	34.5	39.0
6	30.0	32.0	32.6	33.5	38.0
0	29.5	31.6	32.0	33.0	37.0
0	28.2	30.0	30.6	32.2	34.0

sults and Discussions

K, the absorption value, is decrasing with me as the colour change from red to blue taking place. In the blank experiment nen no non-electrolyte is added the value s fallen from 38.5 to 28.2 in 30 minutes. this change is altered by the addition of e non-electrolyte then the sol may be said have sensitised or protected as the case ay be. If the lower limit 28 is further wered the sol is sensitised, but if it remains ove this limit it is protected by the non-ctrolyte.

From table I it is evident that methyl cohol stabilises the sol up to 30% of alcol content but at 40% sensitisation takes ace. Ethyl alcohol (table II) sensitises the l progressively up to 10%, above that ncentration (20% and 30%) the *K* values slightly increase but remain below the values of the blank experiment, that is, the sol remains sensitised even up to 30% of the alcohol content, but at 40% there is definite stabilisation.

n-propyl alcohol (table III) stabilises the sol progressively up to 20%, but above that concentration further increase in *K* values stops, but still they remain lower than that of those in the blank experiment. n-butyl alcohol stabilises the sol throughout the concentration studied.

n-amyl and n-hexyl alcohols seem to have no effect on the coagulation of the sol within the soluble limit of the alcohol, but when a saturated solution of the alcohol is used there is stabilisation.

These observations show that in general non-electrolytes studied here produce stabilisation except ethyl alcohol which sensitises the sol. A similar sensitisation with ethyl alcohol and protection by other alcohols has been observed with selenium sol by Chatterji and Tewari (7). The observations thus seem to corroborate van Duins view that non-electrolytes in general raise the precipitation value of bivalent ions. Our previous contention (7) that dielectric constant of the non-electrolyte is not mainly responsible for stabilisation and protection, also finds support.

Table V

ne in utes	$K \cdot 10^3$ values in presence of n-amyl alcohol 0.0%	0.05%	0.1%	1.0%	near saturation	n-hexyl alcohol 0.04%	0.08%	near saturation
1	38.0	38.0	38.0	38.0	38.8	38.0	38.0	39.8
2	36.0	36.0	36.2	36.0	37.0	36.0	36.0	37.4
4	33.8	34.0	33.8	33.6	34.8	33.6	33.6	36.0
8	32.2	32.2	32.2	32.0	33.2	32.0	32.0	34.5
2	31.0	31.0	31.0	30.8	31.8	31.0	30.8	33.5
6	30.0	30.0	30.0	30.0	30.8	30.0	29.8	32.8
0	29.5	29.6	29.6	29.6	30.4	29.2	29.4	32.2
0	28.2	28.2	28.2	28.4	29.8	28.4	28.4	30.8

Summary

The influence of methyl-, ethyl-, n-propyl-, n-butyl-, n-amyl-, and n-hexyl-alcohols on the coagulation of gold sol has been studied with barium chloride as coagulating electrolyte. It has been observed that except ethyl alcohol which sensitises the sol other alcohols produce stabilisation. It appears from the data that the dielectric constant of the non-electrolytes is unable to explain the phenomenon of sensitisation and protection.

Zusammenfassung

Der Einfluß von Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl, n-Amyl-, n-Hexylalkoholen auf die Koagulation von Goldsol wurde mit Bariumchlorid als koagulierender Elektrolyt geprüft. Außer Äthyl-Alkohol erzeugen alle übrigen Alkohole eine Stabilisierung des Sols. Es scheint, daß die Dielektrizitätskonstante der Nichtelektrolyten dieses Phänomen von Sensibilisierung und Schutz nicht erklären kann.

References

1) Klein, Kolloid-Z. **29**, 247 (1921).
2) Andersan, Trans. Faraday Soc. **19**, 623 (1923).
3) Bolam, J. Phys. Chem. **35**, 1448 (1931).
4) Tsutsui, J. Biochem. Japan **15**, 163 (1932).
5) Elliot, J. Indust. Eng. **13**, 699 (1931).
6) Chatterji and Tewari, J. Indian. Chem. Soc. **31**, 861 (1954).
7) Chatterji and Tewari, Kolloid-Z. **143**, 32 (1955).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt träyt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

From the Chemical Laboratories, University of Delhi, Delhi-8 (India)

Viscous-flow in the Dilute Solutions of a High Polymer

by S. D. Jha

With 1 figure

(Eingegangen am 25. Juni 1955)

Introduction

The coefficient of viscosity η when plotted against shearing stress gives a horizontal line in the case of normal liquids. Elastic fluids or solutions have a larger η at small stresses which decreases slowly to the Newtonian value. Super-fluid solutions show normal behaviour under smallest shearing forces and progressively give lower values for η with increasing stress. These facts are summarized in fig. 1.

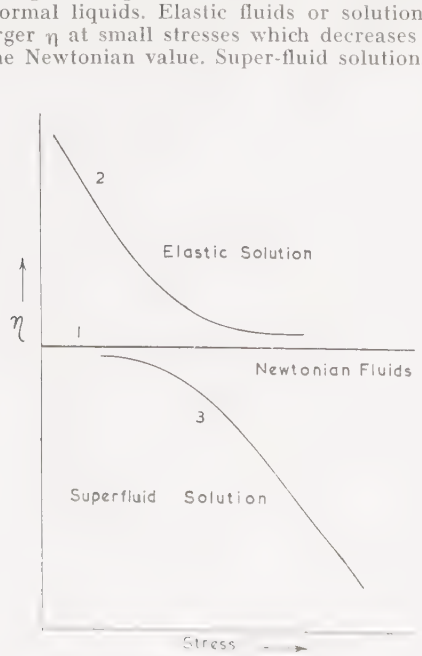


Fig. 1 see text

It becomes evident that colloidal solutions will show a behaviour according to curve 2, whilst high polymer solutions will behave according to curve 3. The changes taking place in η with increase in shearing stress in case of curve 2, are in the opposite direction to those in curve 3. A large amount of data is available for the viscous-flow in the case of concentrated solutions of high polymers, but precise information about the behaviour of dilute solution is still lacking. Hence the results obtained with dilute solutions of polymethylmethacrylate have been summarized in this paper and in order to draw a comparison similar data has been taken with agar-agar sols and reported in a subsequent paper.

Experimental

A modified form of Hosking's apparatus devised by Ghosh and co-workers[2]) has been used. It was duly tested for turbulent flow, drainage error, end correction etc. The solutions of polymethylmethacrylate were prepared in amyl alcohol and the concentrations are expressed in grams of the high polymer in 100 gms. of solvent. P gives the difference of water column in Cms. between the manometer tubes, showing the shearing stress used or the flow of solution. η_s/η_w gives the relative viscosity when compared with water as the standard liquid.

rvations

Table 1.

c. = 1.497 gms. of polymethylmethacrylate gms. solvent

cms.	η_s/η_w at 30° C.	η_s/η_w at 35° C.	η_s/η_w at 40° C.
30	11.49	11.05	9.849
40	11.23	10.57	9.830
50	11.19	10.36	9.817
60	11.16	10.29	9.706

Table 2.

c. = 1.325 gms. of polymethylmethacrylate gms. solvent

cms.	$\eta_s\ \eta_w$ at 30° C.	η_s/η_w at 35° C.	η_s/η_w at 40° C.
30	8.310	7.865	7.670
40	8.304	7.660	7.365
50	8.261	7.420	7.264
60	8.210	7.366	7.266

Table 3.

nc. = 1.250 gms. of polymethylmethacrylate gms. solvent

cms.	η_s/η_w at 30° C.	η_s/η_w at 35° C.	η_s/η_w at 40° C.
30	4.180	4.150	4.101
40	4.21	4.20	4.16
50	4.48	4.32	4.31
60	4.89	4.45	4.36

cussion

In general the above results show a decrease in cosity with increase in pressure, whilst in some es an increase has also been observed. The visco-stic phenomenon has also been observed in some es. At highest concentration of the polymer used ble!) only a decrease has been observed and the sticity effects are not so prominent, since the ssure used is very low. At low concentrations, wever, on application of pressure in initial stages, re solvent molecules get entangled, resulting in increase in viscosity; whilst in some cases a rease has also been observed, which is synony-us with disentaglement of the liquid from the led chains of the high polymer molecule.

Houwink[3]) has classified the flow-curves ob-ed in different cases. In case of higher trations of high polymer, the flow curve is given the equation:

$$D = \frac{S - S_o}{\eta} \qquad [1]$$

where D is the rate of flow and S_o ist the minimum stress below which no flow takes place and S is the applied stress.

An analysis of the time required for flowing of liquid between two marks of the viscometer with and against gravity indicates that equation [1] is not applicable in the above cases, but another equation,

$$\frac{Q}{t} = KP^n \qquad [2]$$

as put forward by Farrow, De Waele and Wo. Ostwald[4]) is valid. The values of 'n' in the above equation obtained from this data by a graphical method are as follows:

From table 1.		From table 2.	
Temp.	values of 'n'	Temp.	Values of 'n'
30.° C	1.02	30 ° C	1.01
35 ° C	1.05	35 ° C	1.03
40.° C	1.13	40 ° C	1.035

It is evident that the values of 'n' increase with temperature and are also more in the case of table 1 than in table 2. 'n' is an important quantity, which expresses the extent to which the application of pressure will be effective in bringing about the flow. The equation (2) has been found to be applicable in case of sols. Hence it means that dilute solutions of a high polymer, so far as their viscous-flow is concerned show a behaviour similar to sols, and the flow curves in the case of dilute solutions are different from those found applicable in case of concentrated ones.

Summary

For dilute solutions of a high polymer a different flow equation is valid than those applicable in case of solutions at higher concentrations. Their behaviour in this respect resembles those of colloidal solutions rather than of high-polymer solutions.

Zusammenfassung

Bei verdünnten Lösungen Hochpolymerer gilt eine andere Gleichung als die für höhere Konzentration anzuwendende. Das Verhalten dieser Lösungen ähnelt mehr dem von Solen als dem von hochpolymeren Lösungen.

References

1) Eirich, F., Kolloid-Z. **74,** 276 (1936).
2) Ghosh and co-workers. Bull. Nat. Acad. Sci. **9,** 149 (1939).
3) Houwink, Elasticity, plasticity and structure of matter (Amsterdam 1927).
4) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **99,** 36 (1925).

Aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Norddeutsche Seekabelwerke A. G., Nordenham

Beitrag zur Erfassung des kristallinen Anteils in Polyäthylen

IV. Mitteilung*)

Von W. Kortsch

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 5. September 1955)

Im Verlaufe der Schilderung der Spannungszustände in Polyäthylen-Isolationshüllen elektrischer Leitungen wurde festgestellt, daß Adern je nach ihrer thermischen Behandlung nach dem Verlassen der Schneckenstrangpresse eine unterschiedliche Tendenz zur Spannungskorrosion aufweisen. Auf Grund der Spannungskorrosionsprüfungen wurde angenommen, daß nicht nur die inneren Spannungen, sondern auch das Verhältnis kristallin/amorph eine wesentliche Rolle für die Rißanfälligkeit einer Polyäthylen-Isolierung spielt.*)

Es handelte sich damals um Isolationshüllen von Leitungen, die bei + 90° C (Nr. 1), + 10° C (Nr. 2) und — 40° C (Nr. 3) abgekühlt worden waren. Teile dieser Isolationshüllen wurden nun röntgenographisch untersucht, um festzustellen, ob und inwieweit Unterschiede im Verhältnis kristallin/amorph zu erkennen sind.

Diese Untersuchungen wurden freundlicherweise von der Siemens-Reiniger-Werke A. G., Erlangen, durchgeführt, mit deren freundlicher Erlaubnis das Ergebnis nachstehend wiedergegeben wird.

Die röntgenographischen Aufnahmen wurden mit dem Röntgen-Feinstruktur-Apparat Kristalloflex II ohne Spannungskonstanthalter aber mit Heizstromstabilisierung unter Verwendung einer Guinier-Kammer mit getrenntem Konkavkristall-Monochromator durchgeführt. Aus den vorliegenden Isolationshüllen wurden Scheiben von etwa 0,5 mm Dicke herausgeschnitten und in gerader Vorwärtsstellung mit Cu-Strahlung durchstrahlt. Die Belichtungszeit betrug bei Verwendung des Perutz-S-Filmes $1^1/_2 \ldots 2$ Stunden bei 35 kV und 27 mA. Die Ausmessung der Aufnahmen erfolgte mit einem registrierenden lichtelektrischen Mikrophotometer von Krüss, deren Ergebnis die Diagramme zeigen.

Es wurden dann die relativen Differenzen zwischen den Untergrundschwärzungen und den Schwärzungen der Linie bei dem Abbeugungswinkel 10,8°, unter Zugrundelegung einer Differenz von 1,00 bei Nr. 1, festgestellt.

Folgende Tabelle gibt diese Werte an:

Ader-Nr.	relative Differenz zwischen Untergrundschwärzung und Schwärzung der Linie bei 10,8° Δs
1 (+ 90° C)	1,00
2 (+ 10° C)	0,77
3 (— 40° C)	0,52

Die Diagramme zeigen die Unterschiede der einzelnen Proben recht deutlich. Nr. 1 (+ 90° C) weist eine relativ gerade und hohe Kurve über einem verhältnismäßig niedrigen und flachen Schwärzungsuntergrund auf. Die Kurve von Nr. 3 (— 40° C) dagegen erhebt sich nur wenig über dem breiteren und gewölbteren Buckel der Untergrundschwärzung. Die Probe 2 (+ 10° C) nimmt eine mittlere Stellung ein.

Auffallend ist das Dublett der Interferenzen von Probe 2, dessen Zustandekommen noch nicht geklärt ist.

Diese unter völlig konstanten Bedingungen unterschiedlichen Untersuchungsergebnisse der 3 Polyäthylen-Isolationshüllen zeigen, daß das Verhältnis kristallin/amorph von Polyäthylen unter den gewählten Herstellungsbedingungen der Leitungen durchaus unterschiedlich ist, und zwar in dem Sinne, daß das Polyäthylen in Ader 1 kristalliner als das von Ader 2, und dieses wiederum kristalliner als das

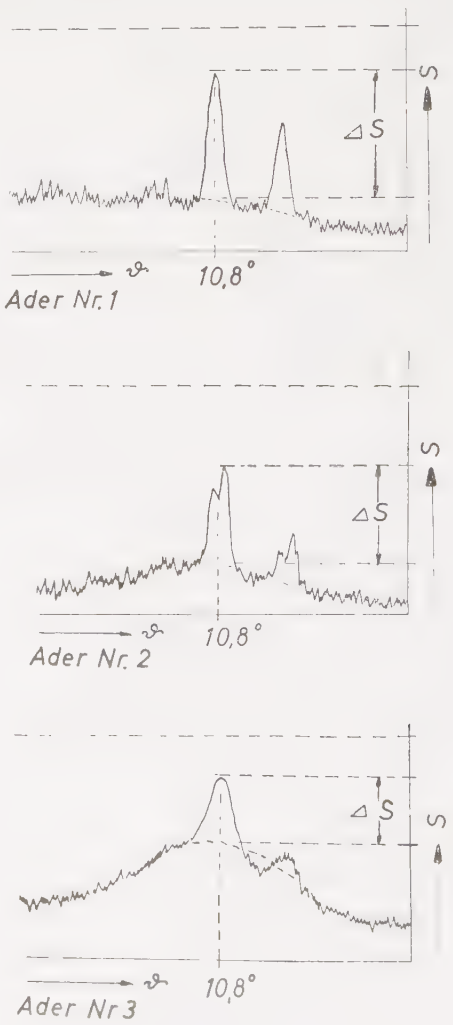


Abb. 1. Röntgen-Feinstruktur-Aufnahmen von unterschiedlich behandelten Polyäthylen.

*) I., II., III. Mitteilung siehe Kolloid-Z. **133**, 91 (1953); **137**, 74 (1954) und **141**, 160 (1955).

von Ader 3 ist. Dieser Befund deckt sich mit der bereits früher dargestellten Annahme*).

Es ist zu bemerken, daß diese Ergebnisse qualitativ ein Erkennen der Ordnung nach steigendem Anteil der Kristallinität erlauben, doch liefern sie noch keine quantitativ sicheren Zahlenwerte. Dazu bedarf es noch einer größeren Exaktheit der Versuchsbedingungen.

Es sei in diesem Zusammenhang auf einige röntgenographische Arbeiten hingewiesen, die richtungsweisend für die Bestimmung des Verhältnisses kristallin/amorph von Hochpolymeren sind (1 . . . 5), sich z. T. aber auch speziell mit Polyäthylen befassen (1, 2).

Schrifttum

1) Raine, H. C., R. B. Richards und H. Ryder, Trans. Far. Soc. **41,** 56 (1945).
2) Trillat, J.-J., S. Barbezat und A. Delalande, J. Chim. Phys. **47,** 877 (1950).
3) Hermans, P. H., Kolloid.-Z. **120,** 3 (1951).
4) Bunn, C. W., Nature 174 (1954), 4429.
5) Hoffmann, K., Z. f. Ang. Chemie **66,** 22 (1954).

Bücherbesprechungen

The Colloid Chemistry of Silica and Silicates (Kolloidchemie der Kieselsäure und der Silikate) Von R. K. Iler-Wilmington/Dela. XII, 324 Seiten mit 61 Abbildungen (Ithaca, N.Y. 1955, Cornell University Press). Preis: geb. Dollar 5.50.

Die Kolloidchemie der Kieselsäure und der Silikate nimmt einen großen Raum innerhalb der Silikatchemie ein. Der Fachmann weiß, daß es durchaus nicht leicht ist, sich hierüber einen Überblick zu schaffen, denn die Literatur ist weit verstreut, zusammenhängende Darstellungen gibt es fast gar nicht. Selbst in den wenigen, speziell die Silikate behandelnden Werken kommt die Kolloidchemie meist zugunsten anderer Eigenschaften, z. B. der Kristallographie, verhältnismäßig schlecht weg. Es ist deshalb sehr zu begrüßen, daß Verf. seine im Jahre 1954 an der Cornell-Universität gehaltenen Vorträge zu einem Buch erweitert hat, das zweifellos eine Lücke in der zusammenfassenden Silikat-Literatur ausfüllt, obgleich sich der Verfasser mehr der Kieselsäure zuwendet als den Silikaten. Denn gerade eine ausführliche zusammenfassende Kolloidchemie der Silikate, speziell der Tonminerale, wäre für viele Zweige der Wissenschaft und der Technik sehr zu begrüßen gewesen. Das Buch gliedert sich in die Hauptabschnitte I) Das System Kieselsäure/Wasser. II) Die löslichen Silikate. III) Die Chemie der Kieselsäure. IV) Kieselsäure-Ester und Polykieselsäuren. V) Kolloide Kieselsäure. VI) Amorphe Kieselsäuregele und -Pulver. VII) Kolloide Silikate. VIII) Oberflächenchemie der Kieselsäure und Silikate. IX) Kieselsäure im lebenden Organismus. Die Tatsache, daß etwa 800 Literaturzitate gegeben werden, kennzeichnet Tiefe, Sorgfalt und Inhaltsreichtum der Arbeit auf allen Teilgebieten. 62 Abbildungen, 22 Tabellen und ein ausführliches Autoren- und Sachregister vervollständigen dieses ausgezeichnete Buch, das jedem kolloidchemisch Interessierten, aber auch jedem wissenschaftlich denkenden Chemiker zur Lektüre empfohlen sei.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

A Discussion on the First and Second Viscosities of Fluids, April 29, 1954, London (Diskussionstagung über den ersten und zweiten Viskositätskoeffizienten) (Proceedings of The Royal Society, Series A. Vol. 226, No. 1164, London, 21. 10. 1954) 69 Seiten. (London 1954, The Royal Society). Preis: kart. 18 s.

Unter der Leitung von L. Rosenhead, F. R. S., fand am 29. April 1954, veranstaltet von der Royal Society, London, eine Diskussion über den ersten und zweiten Viskositätskoeffizienten statt. Die Beiträge sind in der im Titelkopf genannten Zeitschrift zusammengestellt publiziert. Gäste aus den Ver. Staaten von Amerika, Frankreich, Deutschland, Indien und Italien nahmen an dieser von Mitgliedern vieler englischer Universitäten und der größeren Industrie-Konzerne Englands gut besuchten Veranstaltung teil. Die Diskussion sollte vor allem der begrifflichen Klärung des zweiten Viskositätskoeffizienten, der Möglichkeit zu dessen Messung, der Aufzeigung des heutigen Wissensstandes hierüber dienen. Eine unmittelbare Messung der Volumen-Viskosität und des damit zusammenhängenden zweiten Viskositätskoeffizienten scheint nicht möglich. Akustische Strömung und Ultraschall aber gestatten seine indirekte Bestimmung und sind in ihren Ergebnissen ohne den zweiten Viskositätskoeffizienten nicht deutbar. In 14 verschiedenen Beiträgen wird das Problem von allen möglichen Seiten, vom Experimentellen her von Seiten der Relaxations- und Transportphänomene, der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse und der Hydrodynamik aus beleuchtet und diskutiert. Die Diskussionen selbst sind leider nicht mit publiziert.

Die 69 Seiten umfassende Zusammenstellung ist für jeden, der dieses Gebiet bearbeitet, sehr wertvoll und anregend.

F. H. Müller (Marburg/L.)

The Collected Papers of Peter J. W. Debye (Gesammelte Arbeiten von Peter J. W. Debye) XXI, 700 Seiten mit zahlr. Abbildungen (New York 1954, Interscience Publishers, Inc.). Preis: kart. Dollar 9,50

Der vorliegende stattliche Band mit „Collected Papers" von Peter Debye, erschienen anläßlich seines 70. Geburtstages am 24. 3. 1954, stellt eine völlig neue und originelle Art der Ehrung eines großen Forschers dar. Die von R. M. Fuoss verfaßte Biographie und die einleitenden Einführungen von Mark, Smyth und Fuoss in die verschiedenen Veröffentlichungsgruppen über die Gebiete Röntgenstreuung, Dipolmomente, Elektrolyte, Lichtstreuung geben für dieses Geburtstagspräsent den äußeren Rahmen. Nichtenglische Manuskripte wurden übersetzt und vom maschinengeschriebenen Manuskript nach einem Lichtdruckverfahren vervielfältigt, die englisch erschienenen Arbeiten unmittelbar aus den verschiedenen Zeitschriften reproduziert. Die ausgewählten Arbeiten lassen deutlich werden, wie vielseitig Debyes schöpferische Kraft die Entwicklung der Physik und insbesondere der Molekülforschung maßgebend beeinflußt hat. Die Erscheinungsdaten der Arbeiten zeigen außerdem, daß wir noch weiterhin mit neuen Entdeckungen, Methoden und

Ideen von ihm rechnen können. Die Einführung einer mit „Miscellaneous" bezeichneten Gruppe von Veröffentlichungen zeigt andererseits, daß Debyes Wirken sich nicht in ein Schema mit nur vier oder fünf bestimmten Gebieten einordnen läßt. Gerade auch in dieser letzten Gruppe findet sich u. a. seine grundlegende Arbeit über spezifische Wärmen bei tiefen Temperaturen (T^3-Gesetz), seine Arbeiten über Schallgitterstreuungen, über die Möglichkeit zur Erreichung tiefster Temperaturen mit adiabatischer Entmagnetisierung und übrigens auch eine der rein mathematischen Arbeiten. In den ausgewählten Manuskripten vermißt man andererseits manches, was ebenfalls mit seinem Namen untrennbar verknüpft, zu einem Begriff geworden ist, z. B. die Gruppe der Arbeiten über „quasikristalline Struktur" von Flüssigkeiten (Rotationskoppelung).

Doch die Auswahl wurde ja, wie aus dem „Survey" S. XV. hervorgeht, von Debye selbst vorgenommen. Hätte man nicht eine Aufzählung aller übrigen Arbeiten beifügen sollen?

Die Übertragung sämtlicher Arbeiten ins Englische mag vielleicht auch ein Wunsch des Geburtstagskindes gewesen sein. Doch Debyes Universalität dokumentiert sich ebensosehr in der Vielsprachigkeit seiner Manuskripte, angefangen von seiner holländischen Muttersprache über Deutsch, Französisch, Italienisch, Lateinisch und Spanisch bis zum Englisch, wobei sein Stil und Ausdruck, die Art seiner Darlegung des Stoffes stets die gleiche Klarheit und Prägnanz zeigt.

Debye ist einer der großen Weltbürger, ebenso wie Einstein. Es scheint eine bisher noch nicht zu ändernde Tragik im menschlichen Dasein zu sein, daß es selbst unseren größten internationalen Forschern nicht vergönnt ist, ungestört durch politische Ereignisse und nationale bzw. ideologische Auseinandersetzungen zwischen Machtblöcken ihre Arbeitskraft und ihr Können für den Fortschritt von Wissenschaft und zum Wohl der Menschheit einsetzen zu können.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Tonerde und Aluminium, Teil II: Aluminium. Von W. Fulda und H. Ginsberg-Berlin. IX, 358 Seiten mit 264 Abbildungen und 43 Tabellen (Berlin 1953, Walter de Gruyter & Co.). Preis: DM 44.—.

Der vorliegende zweite Band von „Tonerde und Aluminium" ist eine Monographie der praktischen Aluminium-Hüttenkunde, hervorgegangen aus einer Gemeinschaftsarbeit einer Reihe von Fachleuten. In chronologischer Entwicklung schreitet die Darstellung der einzelnen Arbeitsprozesse von ihren grundlegenden Anfängen bis zu ihrem neuesten Stand fort. Die Verfasser bezwecken damit, die Fülle der in den vergangenen Jahrzehnten geleisteten Arbeit zusammengefaßt vor Augen zu führen, die Probleme lebendig zu erhalten und die jungen Nachwuchskräfte zur weiteren Bearbeitung anzuregen, aber auch, um Abgeschlossenes dem Literaturschatz einzugliedern. Das Buch umfaßt die Hauptabschnitte: A) Aluminium-Elektrolyse. B) Herstellung von Aluminium unter Umgehung der Elektrolyse. C) Nebenbetriebe. D) Gießen von Aluminium und Aluminiumlegierungen in der Hütte. E) Schrottaufbereitung. F) Überblick über die Weiterverarbeitung des Metalls. G) Anhang (Verzeichnisse und Register). Sämtliche Hauptkapitel sind in übersichtlicher Weise in zahlreiche Unterkapitel eingeteilt. Dem Kolloidchemiker, aber auch jedem Technologen besonders wertvoll ist der Abschnitt F II, Oberflächenbehandlung, der auf 33 Seiten alles Wesentliche über die oxydischen Aluminium-Deckschichten umfaßt. Das Buch ist, wie schon der erste Band, leicht verständlich und flüssig geschrieben, sein Inhalt nicht nur für den Fachmann wertvoll, sondern auch für den Studierenden der höheren Semester geeignet, sich in diesen Zweig der Metallurgie einzuführen. Etwa 220 Literaturangaben, darunter viele Patente, 264 ausgezeichnete Abbildungen und 43 Tabellen vervollständigen die Arbeit. Aufmachung und Druck sind, den Traditionen des Verlages entsprechend, hervorragend. Das Buch kann jedem Interessenten bestens empfohlen werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Braude, E. A.-London und F. C. Nachod-New York (Editors): **Determination of Organic Structures by Physical Methods.** XIII, 810 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (New York 1955, Academic Press, Inc.) Preis: geb. Dollar 15.

Konopicky, K. und P. Kampa-Bonn: **I. Beitrag zur flammenphotometrischen Bestimmung des Calciums. II. Die Wanderung von Schlackenbestandteilen in feuerfesten Baustoffen.** (Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen Nr. 149). 37 Seiten mit 6 Abbildungen. (Köln und Opladen 1955, Westdeutscher Verlag) Preis: kart. DM 11.–

Smyth, Ch. Ph.-Princeton, N. J.: **Dielectric Behavior and Structure.** X. 441 Seiten mit zahlreichen Abbildungen. (New York-Toronto-London 1955, Mc Graw-Hill Book Company) Preis: geb. 64s 6d

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Madelung, O.-Erlangen. **Die galvanomagnetischen Effekte in Halbleitern** (Naturwiss. **42**, 406. 1955). (4 S.)

Der Bericht befaßt sich an Halbleitern mit dem transversalen Hall-Effekt und dem der Widerstandsänderung im Magnetfelde. Die komplizierenden Besonderheiten, wie das Auftreten zweier Ladungsträger (Elektronen und Defektelektronen), ihrer durch ein Massenwirkungsgesetz geregelten Dichte und die Zeit bis zu ihrer Dichteüberhöhung, geben mit einer Darstellung der Meßanordnung den Ausgangspunkt. Abgeleitet wird, wie Überschuß- und Defekthalbleiter sich durch das Vorzeichen der Hall-Feldstärke und damit durch den Hall-Koeffizienten unterscheiden, beide Effekte aber auch durch die geometrische Form des Halbleiters beeinflußt werden. Gemischte und Eigenhalbleiter unterscheiden sich von Überschuß- und Defekthalbleitern durch die geringere Hall-Spannung und

größere Widerstandsänderung; eine weitere Komplizierung ergibt sich, wenn die Lebensdauer überschüssiger Paare von Elektronen und Defektelektronen nicht sehr klein ist. Abschließend wird auf den longitudinalen, den isothermen und den adiabatischen Hall-Effekt hingewiesen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Physikalische Chemie

Eigen, M. und L. de Maeyer-Göttingen, **Die Geschwindigkeit der Neutralisationsreaktion** (Naturwiss. **42,** 413, 1955). (5/8 S.)

Aus der Zeitabhängigkeit des Dissoziationsfeldeffekts werden die Geschwindigkeitskonstanten schneller Ionenreaktionen in wäßriger Lösung nach einem bereits beschriebenen Prinzip ermittelt (Eigen und J. Schoen, Z. physik. Chem., N. F. **3,** 126, 1955) und zufolge der Meßbefunde die Neutralisationsreaktion als schnellste bimolekulare Ionenreaktion in wäßriger Lösung erkannt. Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit wird in Zusammenhang mit dem Vorkommen lösungsmitteleigner Ionen gesehen und stützt Modellvorstellungen über den Bewegungsmechanismus des Protons in wäßriger Lösung (zus. mit Wicke und Ackermann, Z. physik. Chem., N. F. **1,** 340, 1954).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

f) Biologie und Medizin

Peters, W.-Gütersloh, **Die Einbettung biologischer Objekte in den Kunststoff Celodal unter dessen Umhüllung mit einem Mantel aus Gießharz-P-Marken** (Z. wiss. Mikrosk. **62,** 327, 1955). (6 3/4 S.)

Durch den die Naß- und Trockenkonservierung biologischer Objekte ersetzenden Einschluß in verschiedene Celodal-Präparate, wobei Luftblasen mittels Wasserstrahlenpumpe evakuiert und nach Trocknen der Blöcke diese mit einem Mantel aus Gießharz-P von 4 erprobten Marken umgeben werden, wird Erhaltung der Form und der natürlichen Farben und Schutz der Blöcke vor Beschädigungen gewährleistet. Eine nachträgliche Herausnahme der Objekte zu neuer Untersuchung ist nicht möglich.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Haack, E., F. Kaiser und H. Spingler-Mannheim, **Odorosid H als Bestandteil der Inhaltsstoffe von Folia Digitalis purpurea** (Naturwiss. **42,** 442, 1955). (1/2 S.)

Bei der Auftrennung der Gitalinfraktion aus Digitalis an Aluminiumoxydsäulen wird das genannte Glykosid durch Elution mit Chloroform erhalten. Vgl. auch die Mitteilung der gleichen Verfasser über das neue Hauptglykosid Gitaloxin der Digitalisblätter (ebendort S. 441) und die Notiz über dessen Pharmakologie (J. D. Achelis und G. Kroneberg, ebend. S. 442).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schümmelfeder, N. und K.-Fr. Stock-Bonn, **Zur Bestimmung des Umladebereiches von Gewebselementen mit dem Fluorochrom Acridinorange** (Naturwiss. **42,** 442, 1955). (3/8 S.)

Die Grenzwerte der Umladebereiche werden mit dem genannten Fluorochrom durch Farbänderungen von Grün nach Gelb und von Gelb nach Orange gegeben. Das Verfahren, das für unfixiertes oder in Alkohol oder Formalin fixiertes Material gleich brauchbar ist, erweist sich gegenüber der Anwendung des Diachromenpaares Methylenblau/Rubin S als überlegen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Masuda, Y.-Matsuyama (Japan), **Über den Einfluß von Auxin auf die Stoffpermeabilität des Protoplasmas I-II** (Bot. Magaz. **66,** 256, 1953 und **68,** 180, 1955). (5 3/4 + 4 S.)

I. Die nach der Plasmolyse-Deplasmolysemethode bestimmte Permeabilität der Epidermiszellen von Allium-Zwiebelschuppen für Harnstoff und Glycerin wird durch 10^{-8} mol β-indolessigsaures K (Heteroauxin) erhöht, durch 10^{-3} mol. Konzentration gehemmt. Die stärkere Permeabilitätserhöhung für Glycerin wird damit gedeutet, daß außer der Eiweißphase auch die Lipoidphase durch das Mittel beeinflußt wird.

II. Die nach der Deplasmolyse-Zeitmethode gemessene Harnstoffpermeabilität der inneren Epidermiszellen etiolierter Haferkoleoptilen wird symbat der Zellstreckung gefunden. Bei Unterlassen eines 3% Rohrzuckerzusatzes sinkt die Harnstoffpermeabilität mit der Zeit ab, bei Zuckerzusatz unterbleibt diese Wirkung mindestens einen Tag lang.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Jordan, A.-Sheffield, **Potentiometrische Titration von Chloriden in biologischen Flüssigkeiten** (Recueil **74,** 522, 1955). (8 S.)

Nachteile des Verfahrens nach E. R. Jones, welcher die Halbzelle bei der Titration durch eine Sulfatbrücke mit einer genau auf Chlorid titrierten Halbzelle verband und auf Verschwinden einer Potentialdifferenz zwischen den Halbzellen titrierte, sollten überwunden werden. Der Notwendigkeit ständig erneuter Reinigung der Elektrolytbrücke wird begegnet durch eine besondere Ausführung ihres Endteils, welche nach jeder Titration frischen Elektrolyten aus einem Reservoir zutreten läßt. Vergleichende Versuche haben als solchen K_2SO_4 vor andern vorziehen lassen. Die Titration wird mit $n/_{50}$ $AgNO_3$ ausgeführt und ihr Fortschreiten mittels Spiegelgalvanometer, in Serie mit einem Widerstand von 470000 Ω geschaltet, verfolgt. Der nach Kesteven angewandte Stromkreis benötigt nicht mehr als 10^{-9} A. Kontrollen haben ergeben, daß Protein die Ablesungen nicht stört und die Messungen mit denen anderer Methoden übereinstimmen. Anwendbar ist das Verfahren für jede Menge Serum, wenn auch durch Verdünnungen die Schärfe des Titrationsendes stark verliert; sehr kleine Mengen müßten durch einen Mikroapparat bestimmt werden, der aber noch nicht vorliegt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Masuda, Y. und T. H. Murakami-Matsuyama (Japan), **Die Wirkung des Heteroauxins auf die Lipoidphase des Protoplasmas** (Mem. Ehime Univ., Sect. II, Ser. B, **2,** No. I, 19, 1954). (4 S.)

Die Epidermiszellen 1—2 Std. in 10^{-8} mol. Heteroauxinlösung gebadeter Zwiebelschuppen (Allium) ergeben nach Plasmolyse mit 1 mol. Glukose, Fixieren mit Formalindampf und Färben mit Sudanschwarz B (gelöst in 70% Alkohol), sowie wiederholtem Auswaschen mit 50% Alkohol (beides je 1/2 Std.) statt leichter diffuser eine Granulafärbung, woraus auf Auxineinfluß auf die Lipoidphase der Plasmamembran geschlossen wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 142 und 143 (1955)

O. = Originalarbeit, **Dk.** = Diskussionsbemerkung, **W.K.** = Wissenschaftlicher Kurzbericht, **W. T. S.** = Wissenschaftlich-technischer Sammelbericht, **P.B.** = Patentbericht, **T.** = Tagungsbericht **B.** = Buchbesprechung, **R.** = Referat, **Berichtig.** = Berichtigung, **Nachr.** = Nachruf.

Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**142** oder **143**) an, die zweite die Seitenzahl

Abe, T., K. Matsuzaki, A. Hatano u. a., Zellulose, heterogen methyliert. **R. 143,** 57

Addison, W. E. u. R. M. Barrer, Sorbentien, kristalline u. amorphe silikatische ——. **R. 143,** 113

Aitken, A. u. R. M. Barrer, Kautschuk, isomere Paraffine. **R. 143,** 52

Alexander, P. und R. F. Hudson, Wool: its Chemistry and Physics. **B. 143,** 110

— u. K. A. Stacey, Polymethacrylsäure, Lichtstreuung u. nicht-newtonsche Viskosität. **R. 142,** 177

Alfrey, T. s. S. A. Greenberg

Allen, P. W., F. M. Merret u. J. Scanlan, Kautschuk u. s. Homologen, Wechselwirkg. **R. 143,** 52

Alphen, J., Kautschuk. **R. 143,** 56

Altenpohl, D., Aluminium, Korrosionsschutz. **R. 142,** 187

Amiel, M. J., G. Rodier u. M. G. Rodier, Disperse Systeme, magnetische Untersuchung. **R. 142,** 58

Andersen, G. s. H. Thiele

Andersen, W. S. u. a. s. C. S. Marvel

Antropoff, A. v., Untersuchungen über die Adsorption von Gasen von kleinsten bis zu höchsten Drucken. VIII. Adsorption und „e-Satz" von Boltzmann-Eucken. **O. 143,** 98

Armstrong, A. C. u. a. s. R. B. Reeves

Arshid, F. M., G. H. Giles, B. C. McLure u. a., Wasserstoffbindungen, Messung d. Brechungsindex. **R. 142,** 55

Austin, J. M. s. E. T. Severs

Baader, T., Mooney-Viskometer. **R. 143,** 122

Babcock, G. u. a. s. N. N. Hellman

Baer, E. s. L. Topper

Baier, H., Baumwolle u. Reyon, Wirkg. v. Säuren. **R. 142,** 184

Baldwin, R. L. u. A. G. Ogsten, Diffusions- u. Sedimentationskoeffizient. **R. 143,** 48

Ballantine, D. S., Hochpolymere, Synthese u. Eigenschaften. **R. 143,** 55

Balwit, J. S. u. a. s. E. J. Lawton

Bamford, C. H. u. U. R. Tompa, Molekulargewichtsverteilung. **R. 142,** 55

Bandel, W., Viskose-Zellwolle, Untersuchg. **R. 143,** 59

Bannasch, H. u. a. s. R. Ecker

Barber, R. P. u. a. s. J. Compton

Barghoorn, H., Schichtdicken-Meßverfahren. **R. 143,** 126

Barker, G. E. u. H. J. Ranauto, Oberflächenaktive Mittel. **R. 143,** 63

Barnabas, J., Chloride der Metallgruppen IIIb, IV. u. V. chromatograph. Trennung. **R. 142,** 179

Barrer, R. M. s. W. E. Addison

– s. A. Aitken

Barrolier, J., Papierchromatogramme, transparenter Trockenfilm. **R. 142,** 179

Barthel, Ch. u. M. Dode, System Brom-Tetrachlorkohlenstoff. **R. 142,** 56

Bartlett, P. D., Polymerisationskinetik, Probleme. **R. 143,** 52

Bartz, E. u. A. Berger, Oberflächenprüftechnik. **R. 142,** 178

Bauer, H., Metalloberflächen, Polieren u. Glänzen. **R. 142,** 189

Baumann, F. s. H. Ginsberg

–, Aluminium u. Aluminiumlegierungen. **R. 143,** 62

Bauminger, B. B., Naturkautschuk- u. Synthesekautschuk-Vulkanisate, Schnellbestimmg. v. Schwefel. **R. 142,** 179

Baus, B. V. u. a. s. C. C. Winding

Bayer A. G., Verfahrenstechnik 1952—1953, Fortschritte. **B. 143,** 42

Beck, G., Weichmacherwanderung. **R. 143,** 119

Berger, A. s. E. Bartz

Benoit, H. s. M. Daune

Berndt, W. u. a. s. E. Treiber

Bhattacharya, A. K. s. W. U. Malik

Biard, C. C. u. a. s. J. F. Svetlick

Bier, G., R. Schäff u. K. H. Mahrs, Polymerisate, Herstellg. u. Eigenschaften fluor-haltiger ——. **R. 143,** 120

Binkley, C. H. u. a. s. W. H. Ward

Bird, C. L., P. Harris u. a., Dispersionfarbstoffe. **R. 142,** 185

Birdsall, D. H. s. B. W. Hotton

Bisa, K., Aerosole, Auftrennung. **T. 142,** 48

—, Ultraschallvernebelung. **T. 142,** 47

Bischoff, F., Gläser m. hoher Dielektrizitätskonst., Herstellg. u. Untersuchg. **R. 143,** 61

Bischop, M. C. s. D. Tollenaar

Bitron, M. D., Zerstäubung v. Flüssigkeiten. **R. 142,** 191

Bloch, J.-M. u. J. Charbonnelle, Kupfer-Montmorillonit, Darstellg. u. Studium. **R. 143,** 62

Blokker, P. C., Seife-Natrium-Chlorid-Wasser, Phasenuntersuchg. synth. ——. **R. 143,** 63

— u. E. Paar, Di-Alkylsulfoxyde, Oxydation in monomolekularen Filmen. **R. 143,** 112

Blouin, F. A. u. a. s. R. B. Reeves

de Boer, J. H., Adsorption, dynamischer Charakter. **B. 143,** 39

Booth, R. B., Flotation. **R. 142,** 191

Borries, B. v., Elektronenmikroskopie, Vereinigte Staaten v. Nordamerika u. i. Deutschl. **R. 143,** 117

Borriss, H. u. G. Schneider, Agrostemma githago, Peptid i. Samen. **R. 142,** 63

Bowers, R. C., W. C. Clinton u. W. A. Zisman, Nylon, Reibung u. Schmierung. **R. 142,** 180

Braude, E. A. und F. C. Nachod, Determination of Organic Structures by Physical Methods. **B. 143,** 178

Braunsteiner, H., K. Fellinger u. F. Pakesch, Gewebsuntersuchungen, elektronenmikroskop. **R. 142,** 174

Brandstätter, M. u. A. Martenik, Trägerkristalle, Abscheidung org. Stoffe. **R. 143,** 111

Breitenbach, J. W., Makromolekulare Stoffe, grenzflächenaktive. **T. 143,** 107

Brenner, R. u. A. Vidmajer, Mahlprozesse, Kinetik. **O. 143,** 154
Brett, H. W. W., H. H. G. Jellinek, Ultraschall, Abbau v. Kettenmolekülen. **R. 143,** 116
Breuer, H. u. R. Leschinski, Staubmeßwesen. **R. 142,** 178
Brit. Physik. Gesellsch., Wissenschaftl. Instrumente u. Apparate, Handbuch. **B. 143,** 42
Britt, L. u. a. s. J. Radi
Brown, H. M., J. H. Langston u. W. T. Rainey jr., Baumwolle, Behandlg. mit kolloider Kieselsäure. **R. 143,** 124
Brown, H. P. u. C. F. Gibbs, Kunststoffe, Carboxylgruppen enthaltende ——. **R. 143,** 121
Brügel, W., Ultrarotspektroskopie. **B. 142,** 171
Bruyn, P. L., Quarz, Flotation mit kationischen Sammlern. **R. 143,** 124
Bryant, C. M. u. J. Wakeham, Zellulosefasern, Entropieänderung. **R. 143,** 58
Bucher, H., Papieruntersuchung, mikroskopisch. **R. 142,** 62
Buchholz, H. H., Isolieröle, dielektr. Verh. **R. 142,** 189
Bueche, A. M. u. a. s. E. J. Lawton
— u. a. s. R. G. Osthoff
Bühler, H. R. u. H. Zahn, Polyesterfasern, mikroskop. Nachweis. **R. 143,** 124
Burcik, E. J. u. R. C. Newman, Natriumdodecylsulfatlösungen, Geschwindigkeit d. Oberflächenspannungserniedrigung. **R. 143,** 114
Burnett, G. M. s. H. W. Melville
Busch, H., Aufdampfschichten. **R. 142,** 178

Cantow, H. J. s. G. V. Schulz
Carey, R. H., Polyäthylen, mechan. Eigenschaften. **R. 143,** 121
Caronna, G., Papierchromatographie, rotierende Scheibe. **R. 143,** 119
Carteret, Y., Kieselsäuregele. **R. 142,** 174
Cauer, H., Lenard-Effekt. **T. 142,** 48
Cerf, R., Maxwellscher Effekt, makromolekulare Lösungen. **R. 142,** 176
Chapiro, A., Polymere, Wirkung v. Strahlung. **R. 143,** 116
Charbonnelle, J. s. J.-M. Bloch
Charlesby, A., Vernetzung v. Kautschuk, Pile-Strahlung. **R. 142,** 182
Chatterji, A. C. u. P. Tewari, Charge and Stability of Colloids (XIX. Effect of non-electrolytes.) **O. 143,** 32
——, Charge and Stability of Colloids (XX. Effect of Non-Electrolytes. **O. 143,** 172
Chazot, R. u. a. s. A. Nicol
Chedin, J. u. A. Marsaudon, Zellulosefasern, Einwirkg. v. Laugen. **R. 143,** 59
Childs, E. C., Goury-Schicht, Raumladung. **R. 142,** 54
Clinton, W. C. u. a. s. R. C. Bowers
Collie, B. s. J. L. Moilliet
Compton, J., W.-R. Martin u. a., Zyanoäthylierte Baumwolle. **R. 142,** 183
Conyne, R. F. u. E. A. Yehle, Polyvinylchlorid. Weichmachg. **R. 143,** 54
Cook, A. A. u. N. C. Shanc, Baumwolle, Anwendg. wasserabstoßend. Silikone. **R. 142,** 184
Cook, H. D. s. H. E. Ries, jr.
Cordier, S. u. a. s. J. Salvinien
Cox, W. L. und J. R. Shelton, Schwefel u. Beschleuniger-Änderung. **R. 142,** 62
Cramer, J., Exo- u. Photoelektronen an Metalloberflächen. **R. 142,** 188
Crouch, W. W. u. J. B. Wicklatz, Polysulfonharze, emulsionspolymeris. **R. 143,** 56
Crowley, M. S. u. A. P. Welch, Tonteilchen, Dispergierung, Ultraschall. **R. 142,** 186
Czech, J., Der Elektronenstrahloszillograph. **B. 143,** 109
Czerny, M., Mikrowellen, Ultrarot. **T. 142,** 169

Daidone, Ph. C., Polyvinyl-Weichmacher, Wasserverträglichkeit. **R. 143,** 119
D'Alelio, G. F., Polymerisation, Grundlagen. Kautschuk, Kunststoffe u. Fasern. **B. 143,** 40
Dammers, H. F. s. C. Kortland
Dan, K., Hemicentrotus pulcherrimus. **R. 142,** 174
Dänzer, H. u. R. Wolff, Bloch'sche Theorie, Demonstration. **T. 142,** 169
Daul, G. O., R. M. Reinhardt u. J. D. Reid, Baumwolle, Reaktion. **R. 143,** 58
——, Baumwolle, partiell cyanoäthyliert. **R. 143,** 57
Daune, M. u. H. Benoit, Translationsdiffusion, Einfluß d. Polydispersität u. d. Konzentration. **R. 142,** 59
Davis, D. S. s. D. G. Stechert
Debye, J. W., Collected Papers. **B. 143,** 177
Deenstra, H. u. a. s. J. Th. G. Overbeek
Defay, R., Oberflächenspannung, Berechnung. **R. 143,** 49
Dervichian, D. G., Schäume und Schaumzerstörung. **T. 143,** 107
Desai, C. M. s. H. Kazi
Deutsch, K., E. A. W. Hoff u. W. Reddish, Polymere, Struktur u. dynam. Verh. **R. 143,** 116
Dietrich, W. s. F. Wiloth
Dietzel, A. u. H. Scholze, System B_2O_3 — Al_2O_3 — SiO_2. **R. 142,** 186
Dode, M. s. Ch. Barthel
Dolmetsch, H., Faserzellulosen, nativ. **R. 143,** 59
Dominé-Bergès, M. s. A. Nicol
Doring, H.-J. s. E. Gerlach
Daucet, Y. u. G. Watelle, Kolloide, Ausflockg. v. —— durch Elektrolytmischungen. **R. 143,** 49
Drake, G. L. jr. u. a. s. W. A. Reeves
Drawert, H., Zellsaft, pH-Wert-Bestimmung. **R. 142,** 63
Drechsler, M., Adsorptionsenergien u. Platzwechselenergien, Einkristallflächen v. Metall. **R. 142,** 57
—, Oberflächendiffusion, Vorzugsrichtungen. **R. 142,** 57
—, Oberflächendiffusions-Koeffizient, Feldelektronenmikroskop. **R. 142,** 57
Dufour, A. u. J. Ch. Pariaud, Fraktionierte Molekularsublimation. **R. 143,** 53
Duke, J. s. W. Taft
Dummer, W. u. a. s. W. Scheele

Earland, Ch., Wolle, Reaktionen zw. N-Halogenamine. **R. 142,** 62
Ecker, E., Kautschukvulkanisate, Verformungseigenschaften. **R. 142,** 181
Ecker, R., H. Bannasch u. W. Heidemann, Plastomere, vergleichende Messungen. **R. 143,** 122
Edsall, J. T., G. A. Gilbert u. H. A. Scheraga, Globulin, kälteunlösliches. **R. 142,** 175
Ehrenthal, I., R. Montgomery u. F. Smith, Hemizellulose v. Weizenstroh u. Maiskolben, Konstitution. **R. 142,** 61
Eigen, M. und L. de Maeyer, Neutralisationsreaktion, Geschwindigkeit d. **R. 143,** 179
von Eichborn, J. L., Fachausschuß f. Staubtechnik. **T. 142,** 50
—, Rauche u. Nebel, Sedimentationsverhalten. **T. 142,** 48
—, Schwebstofftechnische Arbeitstagg. **T. 142,** 46

Eipeltauer, E. u. G. Jangg, Natriumsilikatgläser, Über die Beziehung zwischen Viskosität und Zusammensetzung binärer I. **O. 142,** 77
——, Natriumsilikatgläser, Über die Beziehung zwischen Viskosität und Zusammensetzung binärer II. **O. 143,** 83
Elias, H. G. s. F. Patat
Elworthy, P. H. u. L. Saunders, Lecithinsole, Oberflächenkräfte. **R. 143,** 114
Elyash, L. J. u. a. s. H. Markowitz
Endell, J. Tone in Kohlen u. Aschen. **R. 143,** 61
Engelter, Ad., Bericht über die Frühjahrstag. der Phys. Gesellschaft in Bad Nauheim am 29. u. 30. April 55. **T. 142,** 169
Ensslen, H., Staub-Absaug- und Bunkerungs-Probleme. **T. 142,** 52
Ertle, H. J., Steinkohle-Flotation. **R. 143,** 127
Escard, J., Montmorillonit-Tonnen, Oberfläche u. Porosität. **R. 142,** 58
v. Euler, H. u. M. L. Stein, aci-Reduktone, Viskositäts-Erniedrigung. **R. 142,** 64

Falkenhagen, H. u. E. Schmutzer, Oberflächenspannung starker elektrolyt. Lösungen. **R. 142,** 56
Fellinger, K. u. a. s. H. Braunsteiner
Feng, P. Y. u. J. W. Kennedy, Polystyrol, elektr. u. chem. Wirkg. **R. 143,** 55
le Fèvre, R. J. W., Dipolmomente. **B. 142,** 170
Fiebiger, H., Literaturnachweis d. Zellstoff- u. Papierind. **B. 143,** 109
Fields, E. K. u. a. s. H. E. Ries, jr.
Finemann, M. N. u. a. s. A. C. Nuessle
Fischer, E. J., Triathanolamin u. a. Alkanolamine. **B. 142,** 53
Fisher, C. H., Baumwolle, neue Eigenschaften. **R. 142,** 182
Fordham, S., Oberflächenspannung. **R. 143,** 49
Fosdick, L. S. s. H. E. Jass
Foulon, A., Textilindustrie, Alginate. **R. 143,** 60
Foulong, A., Rostschutz. **R. 142,** 189
Fram, P., G. T. Stewart, A. J. Szlachtun, Emulsionspolymerisation mit fortlaufender Zugabe d. Komponenten. **R. 143,** 119
Fraser, R. D. B. u. G. E. Rogers, Wolle, oxydiert., Struktur. **R. 143,** 58
Frei, F. u. a. s. E. T. Kubu
Frey-Wissling, A., Protoplasma, submikroskop. Morphologie. **B. 143,** 40
Frick, J. G. jr., J. W. Weaver u. a. Baumwollgewebe, unbrennbar. **R. 142,** 185
Frith, E. M. u. R. F. Tuckett, Physikal. Chemie d. Hochpolymeren, Einführung. **B. 143,** 41
Fritz, W. u. H. Kroepelin, Bemerkungen zum Problem der Viskositätsmessungen. Berichtigung: **143,** 128
Fuerstenau, D. W. s. A. M. Gaudin
Fujita, H., Diffusionskoeffizient. **R. 142,** 55
– u. R. Homma, Natrium-Carboxy-Methyl-Zellulose, Viskositätsverhalten. **R. 143,** 52
Fulda, W. und H. Ginsberg, Tonerde und Aluminium Teil II: Aluminium. **B. 143,** 178

Gainer, G. C., Silikonöle. **R. 142,** 189
Gaudin, A. M. u. D. W. Fuerstenau, Strömungspotential, Quarz-Flotation. **R. 142,** 58
Geilmann, W., Gläser, chemische Zusammensetzg. alter ——. **R. 143,** 62
Geissler, E., Hefezellen, Unterscheidg. lebender u. toter ——. **R. 143,** 118
Georgii, H. W., Tröpfchen, Verdampfungsgeschwindigkeit. **T. 142,** 48
Gerlach, E. u. H.-J. Döring, Adenin, Adenosin, Adenosin-Phosphorsäure u. Pyridinnucleotide, Schnell-Identifizierung. **R. 143,** 118
Gesell, W., Sandverdichtung. **R. 142,** 191
Getchell, N. F., Baumwollqualität, Beständigkeit, Anschmutzung. **R. 142,** 185
Ghosh, B. N. s. K. C. Sen
—, und S. Ghosh, Zellulose u. Gelatine, Zeta-Potential. **R. 142,** 55
Ghosh, J. C. u. B. P. Gyani, Gelatine-Sole, isoelektr. **R. 143,** 51
Ghosh, S. s. B. N. Ghosh
—, s. R. S. Rai
Gianotta, C. R. u. a. s. H. S. Kaufmann
Gibbs, C. F. s. H. P. Brown
Gilbert, G. A. u. a. s. J. T. Edsall
Giles, G. H. u. a. s. F. M. Arshid
Ginsberg, H. s. W. Fulda
—, u. F. Baumann, Glänzvorgang. **R. 142,** 187
Glander, F. s. A. Hartmann
Goetz, A., Aerosole, Filtration. **T. 142,** 49
Goldthwait, Chr. F. u. A. L. Murphy, Baumwollgarn u. — Tuch., spannungslos mercerisiert. **R. 142,** 184
Goodier, J. M. s. S. Timoshenko
Goodings, A. C. u. a. s. M. E. Whelan
Graeser, W., Waschmittel, Einwirkg. v. Chlor. **R. 143,** 63
Grafflin, M. W. u. a. s. E. Ott
Grant, J. N., L. H. Greathouse u. a. Zyanoäthylierte Baumwolle, Fortschrittsbericht. **R. 142,** 184
Grassmann, P., Ausgleichsvorgänge. **R. 143,** 111
Graydon, W. F. u. a. s. I. H. Spinner
Greathouse, L. H. u. a. s. J. N. Grant
Green, H. S., Molekulartheorie d. Fliessens. **B. 143,** 41
Greenberg, S. A. u. T. Alfrey, n-Alkylpolyacrylate u. -methacrylate. **R. 142,** 179
Green-Kelly, R., Montmorillonit, Sorption aromat. org. Verbindung. **R. 143,** 113
Gregor, H.-P., L. B. Luttinger u. N. M. Loebl, Polyacrylsäure, Titration. **R. 142,** 177
Gremminger, G. K., R. W. Swinehart u. T. Maasberg, Gummi, synth., wasserlösl. **R. 143,** 56
Griffith, E. J. u. a. s. J. R. v. Wazer
Groves, M. L u. a. s. N. J. Hipp
Grubb, W. T. u. a. s. R. G. Osthoff
Guastalla, J., Benetzung. **R. 142,** 57
Gupta, A. R. s. R. P. Mitra
Gustafson, T. u. a. s. M.-Br. Hjelte
Gutfreund, H., Trypsin, Charakterisierung. **R. 143,** 50
Guthrie, J. D. u. a. s. W. A. Reeves
Gyani, B. P. s. J. C. Ghosh

Haack, E., F. Kaiser und H. Spingler, Odorosid H. **R. 143,** 179
Haase, H., Elektro-Aerosole, Klimafaktor. **T. 142,** 49
Hagström, B. s. J. Runnström
Hahn, M. s. F. Lenz
Hamann, K., Makromolekulare Stoffe, Chemie. **R. 143,** 52
Hamm, R., Muskel, Erdalkalien. **R. 143,** 111
Hansen, J. E. u. a. s. W. S. Port
Harrap, B. S., Insulinfilme. **R. 143,** 112
Harris, P. u. a. s. C. L. Bird
Hartmann, A., Polyvinylchlorid, Über die Wechselwirkung zwischen — und Weichmachern. **O. 142,** 123

Hartmann, A. u. F. Glander, Neopren Vulkanisate, Einwirkg. v. Ozon. **R. 142,** 182
Hartwig, M. s. H. P. Missmahl
Hatano, A. u. a. s. T. Abe
Hauk, V., Eigenspannungen nach Zugverformung. **R. 143,** 126
Heidemann, W. u. a. s. R. Ecker
Heiges, E. O. J. u. a. s. A. C. Nuessle
Heilbrunn, L. V. u. F. Weber, Protoplasmatologia, Handbuch. **B. 143,** 40
— u. W. L. Wilson, Zellteilung am Chaetopterus-Ei. **R. 143,** 48
Heiss, L. s. R. Rath
Hellman, N. N., H. F. Zobel, G. Babcock u. a., Brotaufstrich, plastisch. **R. 142,** 64
Henglein, A., Acrylamid, Polymerisation, Ultraschallwellen. **R. 142,** 177
Hensley, J. W., M. G. Kramer, R. D. Ring u. a., Waschwirkung, Prüfung. **R. 142,** 190
Herbst, W., Aerosole, radioaktiv. **T. 142,** 46
Hermans, J. J., Fließeigenschaften disperser Systeme. **B. 143,** 108
Hersh, S. P. u. D. J. Montgomery, Fäden, elektrostat. Aufladg. **R. 143,** 60
Hess, K. u. a. s. H. Koblitz
Hesse, G., Säulenchromatographie. **R. 142,** 57
Hillner, E. s. C. V. Kling
Hipp, N. J., M. L. Groves u. a. Kaseinfasern, Dehnungseigenschaften. **R. 142,** 184
Hixson, A. H. s. F. W. Keith jr.
Hjelte, M.-Br., T. Gustafson u. I. Thorén, Seeigelei, Wachstumsfaktoren. **R. 142,** 175
Hoff, E. A. W. u. a. s. K. Deutsch
Hofmann, U. s. H. Kunowski
— u. a. s. A. Weiss
Holt, P. F. u. D. T. King, Siliciumdioxyd-Oberflächen, Chemie. **R. 143,** 113
Homma, R. s. H. Fujita
Horié, K., Hydrodictyon reticulatum, Permeabilität d. Zellmembran. **R. 143,** 112
Hotten, B. W. u. D. H. Birdsall, Seifen-Öl-Dispersionen. **R. 143,** 62
Howitt, F. O., Seidenfibroin als Faserprotein. **R. 143,** 58
Hudson, R. F. s. P. Alexander

Ibing, R., Rauchströmung. **R. 142,** 192
Iler, R. K., The Colloid Chemistry of Silica and Silicates. **B. 143,** 177
Ilschner, Ch. s. W. Scheele
Imelik, B., M. V. Mathieu, M. Prettre u. S. Teicher, Aluminiumoxyd, amorph. **R. 142,** 173
Inouye, K. s. T. Katsurai
Inskeep, G. C. u. A. Mussard, Synth. Reinigungsmittel, französische. **R. 142,** 190
Inskip, H. K. u. a. s. C. S. Marvel

Jäckel, H. u. F. H. Müller, Kaltverstreckte Proben, Über Querschnittsform und Orientierungszustand bei bändchenförmigen. **O. 142,** 30
— s. F. H. Müller
Jacobi, H. R., Polyamide. **R. 142,** 180
Jakob, C. W. u. a. s. J. Ross
Jacobi, R., Kunststoffe. **B. 142,** 53
Jangg, G. s. E. Eipeltauer
Jass, H. E. u. L. S. Fosdick, Haarfasern, Reduktionsmittel. **R. 143,** 59
Jebsen-Marwedel, J., Glas, Oberflächenspannung. **R. 143,** 61
Jellinek, H. H. G. s. H. W. W. Brett
Jha, S. D. u. E. Rideal, Isothermal Balance I. **O. 143,** 36
—, Viscous-Flow in the Dilute Solutions of a High Polymer. **W. K. 143,** 174
Jones, E. W. u. M. A. McLean, Fettsäure-Zusammensetzg. aus Ester-Fraktionier-Analyse. **R. 143,** 119
Jordan, A., Pontentiometr. Titration v. Chloriden i. biolog. Flüssigkeiten. **R. 143,** 179
Jordan, jr., E. F. u. a. s. W. S. Port
Jost, W., Diffusion in Festkörpern, Flüssigkeiten u. Gasen. **B. 143,** 37
— s. H. Ulich
Jutzi, W., Aerosole, elektr. Aufladg. **T. 142,** 51
—, Mikro-Schlämmapparat Bühler-Gessner. **T. 142,** 51

Kaiser, F. s. E. Haack u. a.
Kallauner, O. u. E. Kanclíř, Zementmörtel, Wirkg. v. Glimmer. **R. 143,** 61
Kallhammer, A., Hydrolysierte Bienen. **R. 142,** 174
Kampa, P. s. K. Konopicky
Kanclíř, E. s. O. Kallauner
Kapadia, F. H., Kautschuk u. Chlorkautschuk, Viskositäten verdünnter Lösungen. **R. 143,** 122
Karas, V. s. T. Pinter
Karrer, P., Organische Chemie. **B. 142,** 171
Kassenbeck, P., Textilmaterialien, Untersuchg. mit elektronenmikroskop. Meth. **R. 143,** 58
Katsurai, T. u. K. Inouye, Sol-, Gel-Umwandlung, Bemerkung über die Erstarrungszeit. **W. K. 142,** 162
Kaufmann, H. S., Ch. O. Kroncke jr. u. C. R. Gianotta, Mittleres Molekulargewicht, Polychlortrifluoräthylen. **R. 143,** 120
Kazi, H. u. C. M. Desai, Emulsionsstabilität aliphatischer Alkohole u. Ester. **R. 142,** 60
— —, Grenzflächenspannungskurven, Minima u. Maxima. **R. 142,** 58
Keil, E. s. K. Wellinger
Keith, F. W. jr. u. A. H. Hixson, Flüssig-Flüssig-Extraktions-Sprühkolonnen. **R. 142,** 192
Kennedy, J. W. s. P. Y. Feng
Kerstan, W., Glasuren, Weißtrübung. **R. 142,** 187
Kice, J. L., Polymerisationsverzögerung. **R. 142,** 179
Kiesig, H. u. a. s. H. Koblitz
King, D. T. s. P. F. Holt
Klaus, W. u. a. s. J. Stawitz
Kleinschmidt, A., Größenbestimmung im Elektronenmikroskop mit gespreiteten monodispersen Polystyrol-Latexteilchen. **O. 142,** 74
Klemm, W., Über neue Sauerstoff- und Fluor-haltige Komplexe. **B. 143,** 110
Kline, G. M., Kunststoffindustrie, Forschung u. Standardisierung. **R. 142,** 180
Kling, C. V. u. E. Hillner, Korrosions-Inhibition. **R. 142,** 188
Kling, W., Naßveredlung, Ionogenität v. grenzflächenaktiven Verbindungen. **R. 142,** 185
— Theorie d. Waschen. **T. 143,** 106
— u. H. Lange, Waschvorgang. Zur Energetik des bei Anschmutzungen. **O. 142,** 1
Klumb, H., Aerosole, Erzeugung. **T. 142,** 47
– Aerosole, Deposition. **T. 142,** 48
— Aerosole, radioaktiv. **T. 142,** 49
Knapp, H., Ein einfaches Entschmierungsverfahren für Röntgenkleinwinkel-Untersuchungen m. Hilfe der neuen Kratkyschen Kamera. **W. K. 142,** 163
Koblitz, H. H. Kiesig u. K. Heß, Zellulose Xanthogenate. **R. 142,** 61
Koch, G. u. a. s. A. Weiß
Koch, P. A., Faserstoffe. **B. 142,** 53

Kochanowsky, W., Strukturmechanik rheonomer Systeme. Bemerkungen zu den Folgen XII, XVI u. XVII der Aufsatzreihe v. R. Schwaben u. H. Umstätter, Berlin. **O. 142,** 32
—, Schlußwort zur Erwiderung Umstätter auf Kochanowsky. **O. 142,** 44
Koenig, J. H. u. S. C. Lyons, Materialien, mechanisch-keramische Vorgänge. **R. 143,** 60
Kolin, A., Elektrophoret. Ausscheidungsmuster. **R. 143,** 118
van der Kolk, H., Bahco-Zentrifugal-Windsichter. **T. 142,** 51
König, H. s. H. Löffler
— — u. F. Lappe, Glasunterlage, Eigenschaften dünner Schichten. **R. 143,** 49
Konopicky, K. u. P. Kampa, I. Beitrag z. flammenelektrophoret. Best. d. Calciums; II. Die Wanderungen v. Schlackenbestandteilen i. feuerfesten Baustoffen. **B. 143,** 178
Kortland, C. u. H. F. Dammers, Oberflächenaktive Stoffe, Analyse v. Mischungen. **R. 142,** 191
Kortsch, W., Beitrag z. Erfassg. d. kristallinen Anteils in Polyäthylen IV. **W. K. 143,** 176
Kossel, W., Plastisches Gleiten. **R. 142,** 188
Kovacic, P., Neopren-Vulkanisation, Bisalkylierungstheorie. **R. 143,** 122
Kramer, M. G. u. a. s. J. W. Hensley
Krämer, H. s. J. Stawitz
Krässig, H., Oxydative Waschmittel, Einwirkg. auf Baumwollgewebe. **R. 142,** 190
— Waschmittel, oxydativ. **R. 142,** 63
— u. E. Siefert, Cellulose, Lösung i. Tetraäthylammoniumhydroxyd. **R. 142,** 60
Kratky, O., Makromoleküle, Größe u. Gestalt. **R. 143,** 52
Krenz, F. H., Polystyrol-Anthracen, Energie-Übertragung. **R. 142,** 177
Kroncke, jr., Ch. O. u. a. s. H. S. Kaufmann
Krönke, H. s. H. Thiele
Kubu, E. T., F. Frei u. D. J. Montgomery, Wollkeratin, Spannungsrelaxation. **R. 142,** 183
Kühne, K., Gläserhochkieselsäurehaltig. **R. 143,** 125
— Gläser, ultra-mikroporös. **R. 143,** 125
Kumin, R. u. F. McGarvey, Ionenaustausch. **R. 142,** 191
Kunowski, H., Kohlen. **B. 142,** 171
— u. U. Hofmann, Kautschukfüllstoffe. **R. 143,** 122
Küntzel, A., Leder. **B. 143,** 47
Kutzelnigg, A., Galvanische Überzüge, topochem. Umsetzungen. **R. 143,** 126

Laatsch, W., Mineralböden, Dynamik d. mitteleurop. —. **B. 143,** 44
Labbe, B. G. u. a. s. C. S. Marvel
Landells, G. u. C. S. Whewell, Zellulose, regeneriert., Herstellg. u. Eigenschaft. **R. 143,** 60
Lange, R., Grenzflächenaktive Stoffe, Tagungsbericht (Diskussionstagung d. Dtsch. Bunsengesellsch. f. phys. Chemie) in Ludwigshafen/Rh. 28., 29. 10. 54. **T. 143**
Langston, J. H. u. a. s. H. M. Brown
Lappe, F. u. a. s. H. König
Larson, D. L. u. J. McLaughlin, jr., Hämoglobin, Infrarot-Spektroskopie. **R. 143,** 51
Laskowski, jr., M. u. H. A. Scheraga, Proteinreaktionen, thermodynam. Betrachtgen. **R. 143,** 50
Laufhütten, D., Mineralteilchen. Steuerung v. Korngröße u. -gestalt. **T. 142,** 50
Lawton, E. J., J. S. Balwit u. A. M. Bueche, Polyäthylen, Eigenschaften. **R. 143,** 55
Leaman, L., Gummilösungen, rheolog. **R. 142,** 176
— Gummilösungen u. Suspensionen, Rheologie. **R. 143,** 123
Lenz, F. u. M. Hahn, Elektronenmikroskop, Kunstgriffe b. Experiment. **R. 143,** 53
Leschinski, R. s. H. Breuer
Ley, J., 2-ketoglykonatphosphorische Estern. **R. 142,** 64
Linder, R., Hochviskose Stoffe, nichtstationäres Fließen. **O. 143,** 144
Linser, H., Wuchsstoffwirksamkeit, β-Naphtoxyessigsäure u. Indol-3-essigsäure. **R. 142,** 63
Locquin, M., Phasenkontrastverfahren, elektronenopt. **R. 143,** 53
Loebl, N. M. u. a. s. H. P. Gregor
Loeblich, V. M., F. C. Magne u. R. R. Mod, Perpenderivate als Weichmacher. **R. 143,** 55
Löffler, H. u. H. König, Abbildung von Tropfen aus Wasser, elektronenmikroskopisch —. **O. 142,** 65
— u. a. s. H. König
Lorenz, O. u. a. s. W. Scheele
Lorenz, W., Eisenpulver-Elektrode, Kapazität. **R. 143,** 126
Louthan, R. P. u. a. s. J. F. Svetlick
Löwe, Fr., Optische Messungen. **B. 142,** 171
Lu, B. C. Y. u. a. s. I. H. Spinner
Lueg, H. u. H. K. Ruppersberg, Dielektrizitätskonstante, Bestimmg. d. komplexen —. **T. 142,** 169
Luttinger, L. B. u. a. s. H. P. Gregor
Lyons, S. C. s. J. H. Koenig

Maasberg, T. u. a. s. G. K. Gremminger
Mach, W. J. Membranpotentialmessungen z. Stud. verdünnter Kobaltdispersionen. **W. K. 142,** 164
Mackin, J. L. u. a. s. W. E. Shelberg
Madelung, O., Die galvanomagnet. Effekte i. Halbleitern. **R. 143,** 178
de Maeyer, L. s. M. Eigen
Magne, F. C. u. a. s. V. M. Loeblich
Mahrs, K. H. u. a. s. G. Bier
Maier, V. P., A. L. Tappel u. D. H. Volman, Enzyme, Untersuchg. v. Phosphatase- u. Peroxydase-katalysiert. Reaktion. **R. 143,** 51
Malik, W. U. u. A. K. Bhattacharya, Ferro- u. Ferricyanidsole, phys. Verhalten. **R. 143,** 49
Malm, C. J. u. L. J. Tanghe, Zelluloseazetat. **R. 143,** 116
Manchester, F. u. a. s. C. L. Bird
Mandelkern, L. s. D. E. Roberts
Manneck, H., Wasch- u. Reinigungsmittel, modern. **B. 143,** 44
Marignan, R. u. a. s. J. Salvinien
Mark, H., Mischpolymerisate, Block- u. Zweig- —. **R. 143,** 56
Markowitz, H., L. J. Elyash, F. J. Padden, jr., u. a., Viskosimeter, Kegel u. Platten. **R. 143,** 117
Marra, D. u. a. s. L. Osipow
Marsaudon, A. s. J. Chedin
Martinek, A. s. M. Brandstätter
Martin, W. R. u. a. s. J. Compton
Marvel, C. S., W. S. Andersen, B. H. Weil, E. E. Ryder, H. K. Inskip u. a., Butadien-Polymere. **R. 142,** 181
Marx, M. s. G. V. Schulz
Masing, G., Metallkunde, Grundlagen. **B. 143,** 44
Masuda, Y., Einfl. v. Auxin a. d. Stoffpermeabilität d. Protoplasmas. **R. 143,** 179
— Wirkung d. Heteroauxins a. d. Lipoidphase d. Protopl. **R. 143,** 179
Matthias, W., Pflanzenzüchtung papierchromatograph. Verfahren. **R. 142,** 64

Mathieu, M. V. u. a. s. B. Imelik
Matsuzaki, K. u. a. s. T. Abe
Mauer, E. W. u. a. s. J. K. Weil
Mavrides, Mlle., Isoagglutinine α u. Agglutinogene A. **R. 142,** 175
Mayr, H. H., Getreidewurzeln, osmot. Verhalten. **R. 143,** 60
Mazzeno, jr., L. W. s. R. B. Reeves
McCullough, J. F. u. a. s. J. R van Wazer
McCarver, F. s. R. Kunin
McHattie, L. E. u. a. s. M. E. Whelan
McLaughlin, jr., J. s. D. L. Larson
McLean, M. A. s. E. W. Jones
McLure, B. C. u. a. s. F. M. Arshid
McMeekin, T. L. u. a. s. N. J. Hipp
McMillan, jr., O. J. u. a. s. W. A. Reeves
Meldau, R., Staubatlas. **T. 142,** 52
— Staubsysteme, technische Messungen. **T. 142,** 51
Mellinghoff, Rauschbekämpfung. **T. 142,** 52
Melville, H. W. u. G. M. Burnett, Polymerisationsreaktionen, Geschwindigkeitskonstante. **R. 143,** 116
Merrett, F. M. u. a. s. P. W. Allen
Meyer, K. H., Hochpolymere, natürl. u. synthet. **B. 143,** 38
— Makromolekulare Chemie. **B. 143,** 38
Meyer, W., Chemiefasern, Fortschritte. **R. 142,** 184
Meyer zur Capellen, W., Nomographie, Leitfaden. **B. 143,** 45
Meyerhans, Magnet-Systeme, Herstellg., Äthoxylinharze, Verwendung. **R. 142,** 189
v. Meysenburg, C. M., Preßmassen, härtbar, Bestimmg. d. Fließeigenschaften. **R. 143,** 121
Mill, G. S. s. W. O. Milligan
Miller, L., Quarz und Germaniumdioxyd an Oberflächenuntersuchungen. **O. 142,** 117
Milligan, W. O. u. G. S. Mill, Kolloide, Oberflächeneigenschaften. **R. 142,** 176
Missmahl, H. P. u. M. Hartwig, Reticuläre Fasern. **R. 142,** 179
Mitra, R. P. u. A. R. Gupta, Silberchloridhydrosol, elektrochem. Merkmale. **R. 142,** 59
Mittasch, A., Entelechie. **B. 143,** 46
Mod, R. R. u. a. s. V. M. Loeblich
Moeller, A., Die Flotation. **T. 143,** 109
Moilliet, J. L. u. B. Collie, Oberflächenaktivität. **B. 143,** 37
Montgomery, D. J. s. S. P. Hersh
— u. a. s. E. T. Kubu
Montgomery, R. u. a. s. I. Ehrenthal
Morton, H., Emulsions-Polybutadiene. **R. 142,** 181
de Mourges, L. u. a. s. Y. Trambouse
Muhlrad, s. P. Noss
Müller, F. H., Hochpolymere, Gasdurchlässigkeit. **T. 142,** 170
— Entmischung von Gasen bei Strömung im nichtkonstanten Geschwindigkeitsgefälle. **W. K. 142,** 46
— Änderungen elastischer Eigenschaften Hochpolymerer mit Orientierung und Kristallinitätsgrad. **W. K. 142,** 165
— s. K. Jäckel
—— Doppelbrechung an mehrfach nacheinander in abwechselnd. senkrecht. Richtungen gereckt. Polyamidproben. **O. 142,** 27
Müller, K. u. E. Ruska, Durchstrahlungsmikroskop f. Elektronen, elektromagnet. **R. 143,** 53
Müller-Warmuth, W., Elektronenresonanz, magnet. Suszeptibilität. **R. 142,** 169
Münster, A., Riesenmoleküle. **B. 143,** 108
Murphy, A. L. s. Chr. F. Goldthweit
Mussard, A. S. s. G. C. Inskeep
Mysels, K. J. u. a. s. R. J. Williams

Nachod, F. C. s. E. A. Braude
Nagel, R., Entstaubungsgrad. **T. 142,** 51
Nelson, S. M. u. R. C. Pink, Metalloleate in Toluol, elektrisch. Leitfähigkt. in Lösungen. **R. 142,** 60
Nestle, K. Th., Glas als Düngemittel. **R. 143,** 124
Neumann, W. P., Crotoxin, chromatograph. Zerlegung. **R. 143,** 112
Ney, P. s. L. Stegmüller
Newman, R. C. s. E. J. Burcik
Nicol, A., M. Dominé-Bergès u. R. Chazot, Frittung nichtmetallischer anorg. Stoffe. **R. 142,** 186
Niggemann, J., Torf, Wirkstoffe. **R. 142,** 63
Norman, G. u. a. s. J. Radi
Noss, P. u. Muhlrad, Staubgehaltsbestimmung i. Gasen. **T. 142,** 51
Nuessle, A. C., M. N. Finemann u. E. O. J. Heiges, Knitterbeständigkeit. **R. 142,** 183

Oberst, H., Hochpolymere, innere Dämpfung. **T. 142,** 167
Odessa, R. s. L. Sperberg
Ogilvie, A. u. a. s. F. M. Arshid
Ogsten, A. G. s. R. L. Baldwin
— Vielkomponente, Sedimentation u. Solvatation. **R. 142,** 54
Olberg, H., Papierchromatogr. Analyse. **R. 143,** 54
Oldenburger, R., Techn. Probleme, mathemat. Darstllg. **B. 143,** 45
Opheim, M. H. s. J. E. Pritchard
Orth, Ph., Tieftemperatur-Kautschuk. **R. 142,** 182
Osipow, L., D. Marra, C. T. Snell u. a., Talgalkohole, sulfatiert. **R. 143,** 63
Osthoff, R. G., A. M. Bueche u. W. T. Grubb, Polydimethylsyloxan, Spannungsrelaxationen. **R. 143,** 123
Ostwald, G., Wilhelm Ostwald, mein Vater. **B. 143,** 46
Ott, E., H. M. Spurlin u. M. W. Grafflin, Zellulose. **B. 142,** 170
Overbeek, J. Th. G., C. L. J. Vink u. H. Deenstra, Azobilirubin, Bildung, Kinetik. **R. 142,** 175
— Bilirubin, Löslichkeit. **R. 142,** 175

Paar, E. s. P. C. Blokker
Pabst, F., Kunststoff-Taschenbuch. **B. 143,** 42
Packter, A., The Liesegang Phänomen (IV. Reprecipitation from ammonia peptised sols.). **O. 142,** 109
Padden, F. J. u. a. s. H. Markowitz
Pádre, Z., M. Smid u. Vl. Sicho, Ascorbinsäure mit Tetrazoliumsalzen, Bestimg. **R. 143,** 54
Padurow, N. N., Porzellan, Transparenz. **R. 143,** 62
Pakesch, F. u. a. s. H. Braunsteiner
Palm, W. E. u. a. s. W. S. Port
Papée, D., Mineral. Adsorbentien. **R. 143,** 48
Pariaud, J. Ch. s. A. Dufour
Passer, M. u. a. s. C. S. Marvel
Patat, F. u. H. G. Elias, Polyvinylacetate, Konzentrationsabhängigkt. d. Viskositätszahl. **R. 142,** 177
Pawlowski, J., Rheologie, Einige Bemerkungen zu verschiedenen Fragen der. **O. 143,** 92
Pelzel, Verdüsungspulver, Korngestalt u. Gefügeaufbau. **R. 143,** 126
Pentkowski, M. W., Nomographie. **B. 143,** 45
Perrin, M. u. a. s. Y. Trambouse
Peryman, R. V., Wolle, Einwirkung, wäßrig. Lösungen. **R. 143,** 60
Peter, S., Absolut.-Viskosimeter. **T. 142,** 168

Peter, J., Siliconkautschuk, org. Elastomere. **R. 154,** 56
Peters, L., Viskoelastizität, nichtlineare. **R. 143,** 47
Peters, R. H. u. H. H. Summer, Küpenfarbstoffe, Affinitäten. **R. 142,** 185
Peters, W., Einbettung biolog. Obj. i. d. Kunststoff Celodal. **R. 143,** 179
Pfaff-Grossmann, S., Ringspaltdüse, Partikelspektrum. **T. 142,** 47
Pfefferkorn, G., Aerosole, Aggregation. **T. 142,** 47
— s. K. E. Wohlfarth-Bottermann
Pfleiderer, G. s. Th. Wieland
Phansalkar, A. K. s. R. D. Vold
Phillips, J. N., Mizellbildung, Energetik. **R. 143,** 115
— u. a. s. R. J. Williams
Pink, R. C. s. S. M. Nelson
Pinter, T. u. V. Karas, Ferrocyanides und Wasserstoffsuperoxyd, Über die analoge Wirkung des Lichtes und der Mercuri-Ionen auf die Zersetzung des. **O. 142,** 107
Pleines, E. W., Metallklebverbindungen. **R. 142,** 179
Plötze, E., A. Rubin u. A. Zwetsch, Keramische Preßmassen, Feuchtigkeitsmessg. **R. 142,** 187
Prakash, S. s. R. S. Singh
Prettre, M. u. a. s. B. Imelik
Pritchard, J. E., M. H. Opheim, Gummi, ölbeständig. **R. 142,** 61
Probst, A. u. M. Ratzenhofer, Sehnenfibrillen. **R. 142,** 174
Puller, R. K. u. a. s. W. E. Shelberg

Radi, J., L. Britt u. G. Norman, Elastomere, Untersuchg. des Kriechens. **R. 142,** 181
Rai, Rama Shanker u. Satyeshwar Ghosh, Koagulationsuntersuchungen (Teil I; Die Koagulation wäßriger Eisenoxyd-Sole). **O. 142,** 104
Railsback, H. B. u. a. s. J. F. Svetlick
Rainey jr., V. T. u. a. s. H. M. Brown
Ranauto, H. J. s. G. E. Barker
Rath, R. u. L. Heiss, Polyvinyl- u. Polyacrylverbindungen. **R. 142,** 178
Ratzenhofer, M. s. A. Probst
Reddish, W. u. a. s. K. Deutsch
Reese, J., Phenolalkohole, Verharzung, papierchromatograph. Studien. **R. 143,** 123
Reeves, R. B., A. C. Armstrong, F. A. Blouin u. a., Baumwollfaser, methyliert., Methoxylgruppenvertlg. **R. 143,** 58
Reeves, W. A., G. L. Drake, jr., O. J. McMillan u. a., Baumwolle, Nachweis d. Vernetzg. **R. 142,** 184
Reid, J. D. u. a. s. G. O. Daul
— u. a. s. J. G. Frick, jr.
— u. a. s. J. N. Grant
Reif, W. s. Fr. Weiß
Reik, H. G., Viskosität u. Dampfdruck. **R. 143,** 47
— u. F. Gebert, Thermodynamik. **R. 143,** 48
Reiner, M. u. A. G. Ward, Baumaterialien, plast.-elast. Verh. **B. 143,** 43
Reinhardt, R. M. u. a. s. G. O. Daul
Reininger, H., Metallspritzpistolen. **R. 143,** 126
Reumuth, H., Rox-Ug. **R. 143,** 117
Reznik, H., Anthocyan d. Herbstlaubes. **R. 143,** 48
Rideal, E. s. S. D. Jha
Ries, H. E. jr. u. H. D. Cook, Monomolekulare Mischfilme. **R. 143,** 112
— E. N. Roberts u. E. K. Fields, 1, 3, 4-Thiadiazol-2, 5,-bis-x-mercaptostearinsäure. **R. 143,** 112
Ring, R. D. u. a. s. J. W. Hensley
Robbins, K. C. u. a. s. W. F. White
Roberts, D. E. u. L. Mandelkern, Kristallisation v. Hochpolymeren, Thermodynamik. **R. 142,** 61
Roberts, E. N. u. a. s. H. E. Ries, jr.
Robertson, R. H. S., Kieselgur. **T. 142,** 50
Rodier, M. G. u. a. s. M. J. Amiel
Rogers, G. E. s. R. D. B. Fraser
Rohde, H., Stähle, Präparation u. übermikroskop. Untersuchg. **R. 143,** 62
Röhm, R., Kunststoffbandagen mit Selbstklebe-Effekt. **R. 142,** 190
Rösch, M., Waschwirkung, Abhängigkeit v. Zeit. **R. 142,** 63
Rose, H. E., Partikelgrößen, Kennzeichnung. **T. 142,** 51
Rose, T. J. u. a. s. F. M. Arshid
Rosevear, F. B., Zwischenphasen v. Seifen. **R. 142,** 190
Ross, J., L. Shedlovsky u. C. W. Jakob, Natriumcetylsulfatlösungen, Unterdrückg. v. Calziumionen. **R. 142,** 191
— P. T. Vitale u. A. M. Schwartz, Schmutz, Unterdrückung. **R. 143,** 63
Rost, U., Bericht über die int. Arbeitssitzg. d. Ausschusses „Rheologie" der VDI-Fachgruppe Verfahrenstechnik in Bad Homburg v. d. H. am 7. 3. 55. **T. 142,** 167
— Das Viskositäts-Temperatur-Verhalten von Flüssigkeiten. **O. 142,** 132
Rostler, F. S. u. R. M. White, GR-S. **R. 143,** 121
Roy, H. B., Benzylzellulose, anormales Verhalten. **R. 142,** 61
— Benzylzellulose, Molekulargewichtsverteilung. **R. 142,** 60
Rubin, A. u. a. s. E. Plötze
Rückerl, E. s. S. Wintergerst
Rulfs, C. L., Diffusionskoeffizient, polarograph. **R. 142,** 56
Rumpf, K., Viskositäts-Index. **R. 143,** 127
Runnström, J. u. B. Hagström, Fucus-Befruchtungshemmer. **R. 142,** 174
Ruppertsberg, H. K. s. H. Lueg
Rüsberg, E., Kalidüngesalze, Gewinnung durch Flotation. **R. 142,** 192
Ruska, E. s. K. Müller
Rutgers, A. J., Physikalische Chemie. **B. 142,** 53
van Ruyven, B. H., Ionenhydratation in konzentriert. Lösung. **R. 143,** 48
Ryder, E. E. u. a. s. C. S. Marvel

Saalfeld, H., Tonmineralien, hydrothermale Bildung. **R. 143,** 125
Sabatier, G., Silikate, Kinetik d. Entwässerung. **R. 142,** 186
Saito, S., Polyelektrolylösung durch Detergent-Ionen. I. Koagulation und Peptisation von. **O. 143,** 66
— Wechselwirkg. zw. synthet. Polymeren u. Netzmitteln. I. II. **Berichtig. 142,** 92
Salvinien, J., R. Marignan u. S. Cordier, Na_2HPO_4, Diffusion. **R. 142,** 59
Sauer, E., Holzleime, Verhalten d. Bindung. **R. 143,** 64
— Klebstoffe. **R. 143,** 64
Saunders, L. s. P. H. Elworthy
Schack, W., Manual of Plastics and Resins. **B. 143,** 109
Schaefer, W., Kunststoffgebiet, Einführung. **B. 143,** 42
Schäfer, Kl., Physikalische Chemie. **B. 143,** 108
— Netzgeschwindigkeit, Probleme der. **T. 143,** 106

Schäfer, K., Grenzflächen, Thermodynamik und Statistik der —. **T. 143,** 106
Schäff, R. u. a. s. G. Bier
Scanlan, J. u. a. s. P. W. Allen
Schedling, J. A., Differentialthermoanalyse. **T. 142,** 50
Scheele, W. u. Ch. Ilschner, Kautschuk-Hilfsstoffe, Bestimmg. **R. 143,** 56
— u. O. Lorenz, Polymerisate, hochelastisch. **R. 143,** 57
— — u. W. Dummer, Naturkautschuk, Thiuramdisulfide, Vulkanisation. **R. 143,** 123
— — — Vulkanisation d. Naturkautschuks, Thiuramdisulfide. **R. 142,** 182
Scheraga, H. A. u. a. s. J. T. Edsall
— s. M. Laskowski, jr.
Schildknecht, C. E., Vinyl u. verwandte Polymere. **B. 143,** 40
Schmid, G. u. W. Schmidt, Schalldispersion. **R. 142,** 173
Schmid, K., Plasma, α_2-Glycoproteine. **R. 142,** 175
Schmidt, F. u. D. Vorheier, Histamin, Papierchromatographie. **R. 143,** 119
Schmidt, G., Schwebstofftechn. Arbeitstag. **T. 142,** 49
Schmidt, W. s. G. Schmid
Schmutzer, E. s. H. Falkenhagen
Schneider, G. s. H. Borriss
— u. G. Sparmann, Papier-Hochspannungselektrophorese ohne Kühlung. **R. 142,** 178
— — Papierelektrophorese, Hochspannungs- —, Trennung v. Pflanzenproteinen. **R. 143,** 118
Schneide, G. s. G. Sparmann
Schneider, P., Kautschuk, Alterungsschutzmittel. **R. 143,** 123
Schneider, R. M., Rattenleberkerne, Wirkg. v. Anionen. **R. 142,** 175
Scholtan, W., Phenothiazinderivate, Kolloidchemische Eigenschaften von **O. 142,** 84
Scholze, H. s. A. Dietzel
Schönfeldt, N., Aethylenoxydaddukten, Eine kolorimetrische Methode für die quantitative Bestimmung von. **W. K. 142,** 164
Schramm, G., Viren, Biochemie. **B. 142,** 172
Schümmelfeder, N. u. K.-Fr. Stock, Best. d. Umladebereiches v. Gewebselementen m. d. Fluorochrom Acridinorange. **R. 143,** 179
Schuur, G., Ionotrope Gele, Bemerkungen zu den Untersuchungen von Polyuronsäuren von H. Thiele und G. Andersen. **O. 143,** 31
Schulman, J. H., Emulsion. Control of droplet Size of a phase continuity in transparent oil-water. **T. 143,** 107
Schulte, K., Staub- und Silikosebekämpfung. **T. 142,** 50
Schultz, K. H., Elektro-Aerosole, Behandlg. v. Asthmatikern u. Bronchitikern. **T. 142,** 49
Schulz, G. V. u. H. J. Cantow, Grenzviskositätszahl u. „konventionelle Viskositätszahl". **R. 143,** 111
- und M. Marx, Cellulose, Molekulargewichte u. Molekulargewichtsverteilung. **R. 142,** 60
Schulz-Methke, H. D., Chromatogramme u. Elektrophorese-Streifen. **R. 143,** 54
Schurz, J., Kugelfall-Viskosimeter. **R. 143,** 111
Schwaben, R. s. H. Umstätter
Schwartz, A. M. u. a. s. J. Ross
Schwarz, A., Metallisieren. **R. 142,** 187
Schwen, G., Oberflächenaktive Körper, anwendungsnahe Prüfmethoden für in ihrem Einsatz auf dem Textilgebiet. **T. 143**
Schwendemann, K., Zentrifugalwendelabscheider. **T. 142,** 49
Seifert, H., Kristalltracht u. s. techn. Bedeutg. **R. 143,** 48
—, R. Buhl u. a., Feinstrukturelle Überlegungen zu Adsorptionsvorgängen ... **Berichtig. 142,** 192
Sen, K. C. u. B. N. Ghosh, Gelbildung bei Kieselsäure-Solen. **R. 143,** 50
Sente, E. u. a. s. N. N. Hellman
Servais, P. C., Silikon-Kautschuk. **R. 143,** 124
Severs, E. T. u. J. M. Austin, Vinylchloriddispersionen, Fließeigenschaften. **R. 142,** 180
Shane, N. C. s. A. A. Cook
Shedlovsky, L. u. a. s. J. Ross
Shelberg, W. E., J. L. Mackin u. R. K. Puller, Oberflächenanschmutzungen, Untersuchungen d. Reinigungswirkg. **R. 142,** 64
Shelton, J. R. s. W. L. Cox
Sherman, P., Wasser-in-Öl-Emulsion, Viskosität. **R. 143,** 49
Shields, J. u. a. s. W. F. White
Sicho, Vl. u. a. s. Z. Pádre
Siefert, E. s. H. Krässig
Siegel, H., Bentonite, viskose u. mechan. Eigenschaften. **R. 143,** 125
Signer, R., Makromoleküle, Chemie natürl. ——. **R. 143,** 52
Singh, R. S. u. S. Prakash, Sulfosalicylsäure, Untersuchungen über kolloidale. Teil I. Komplexbildung mit dreiwertigem Eisen. **O. 142,** 24
Sinha, S. K., Ionenaustauscher-Membran-Eletrod. Anionenaktivität. **R. 142,** 55
—, Ionenaustauscher-Membran-Elektroden, Kationenmischung. **R. 142,** 55
Sippel, A., Textilfasern, elektrostatische Aufladg. **R. 142,** 62
Smets, G., Hochpolymere Substanzen, chem. Umwandlg. **R. 143,** 53
Šmid, M. u. a. s. Z. Pádre
Smith, F. u. a. s. I. Ehrenthal
Smyth, Ch. Ph., Dielectric Behavior and Structure of Matter. **B. 143,** 178
Snell, C. T. u. a. s. L. Osipow
Snell, F. D. u. a. s. L. Osipow
Snell, N. S. u. a. s. W. H. Ward
Sobue, H. u. a. s. T. Abe
Solé, A., Influenzstagogramm, Die Rhythmik im. **O. 143,** 73
Sommerfeld, A., Theoret. Physik, Vorlesung. **B. 143,** 43
Sparmann, G. u. G. Schneider, Fraktionierung v. Pflanzenpreßsäften, Ultrafiltration. **R. 143,** 54
— s. G. Schneider
Spengler, G., Molybdändisulfid. **R. 142,** 189
Sperberg, L., R. Odessa, Kompression, Bestimmungseigensch. v. Vulkanisaten. **R. 142,** 62
Spingler, H. s. E. Haack u. a.
Spinner, I. H., B. C. Y. Lu und W. F. Graydon, Kopolymere, Zusammensetzg. u. Verteilg. **R. 143,** 116
Spurlin, H. M. u. a. s. E. Ott
Stacey, K. A. s. P. Alexander
Staudinger, H., Anleitung z. organ. qual. Analyse 6. Aufl. **B. 143,** 110
—, Makromolekulare Chemie, Grundlagen. **R. 143,** 52
—, Organische Kolloidchemie 3. Aufl. **B. 143,** 108
Stauff, J., Grenzflächenaktive Substanzen in Lösung. **T. 143,** 106
—, Perlschnurbildung v. Emulsionen i. elektr. Wechselfeld als Relaxationseffekt. **O. 143,** 162
- u. E. Uhlein, Proteindenaturierung, Kinetik der. **O. 143,** 1

Stawitz, J., W. Klaus u. H. Krämer, Das Grenzflächenverhalten von Cerboxymethylcellulose an Baumwolle. **W. K. 142,** 166
Stechert, D. G. u. D. S. Davis, Kautschuk, Biegsamkeitsprobe. **R. 142,** 62
Steffen, K. u. Fr. Walter, Chromoplasten, submikroskop. Struktur. **R. 143,** 111
Stegmüller, L. u. P. Ney, Glimmer-Kalk-Gemische, Reaktionen. **R. 143,** 61
Steiger, H., Partikelgrößenspektren. **T. 142,** 49
Stein, G., Johann Kunkel, glastechnolog. Wirken. **R. 143,** 47
Stein, M. L. s. H. v. Euler
Stern, F., Zellulosefasern, Kleinwinkel-Streuvermögen. **R. 143,** 58
Stewart, G. T. u. a. s. P. Fram
Stiess, W., Ziegeleiton, Auspreßversuche. **T. 142,** 168
Stingl, G. u. H. Vollenbruck, Willows-Markert'sche Quellenreaktion. **R. 142,** 183
Stirton, A. J. u. a. s. J. K. Weil
Stock, K.-Fr. s. N. Schümmelfeder
Stolzenberg, H., Schwebstofftechn. Arbeitstag. **T. 142,** 47
Straka, L. E. s. L. Sutter
Stüpel, H., Carboxylmethylcellulose, Wirkungsmachnismus. **R. 143,** 62
Suhr, H., Kriechstromfestigkeit. **R. 143,** 120
Sumner, H. H. s. R. H. Peters
Sun, K. H., Radioaktive Strahlung, Wirkg. auf Hochpolymere. **R. 143,** 120
Suter, H. R. u. a. s. J. W. Hensley
Sutter, L. u. L. E. Straka, Kautschuk. **R. 143,** 121
Suzuki, S., Rauch von $CdCl_2$ und $CdBr_2$, Elektronenmikroskopische Untersuchungen am. **O. 143,** 103
Svetlick, J. F., H. B. Railsback u. a. Vulkanisations-Beschleuniger, Alkylsulfenyl Dithiocarbaminate. **R. 142,** 181
Swern, D., Trennung v. org. Komponenten. **R. 142,** 57
u. a. s. W. S. Port
Swinehart, R. W. u. a. s. G. K. Gremminger

Taft, W. u. J. Duke Hot GR-S, Molgewichtsverteilg. **R. 143,** 56
Taft, W. K. u. a. s. C. S. Marvel
Takahashi, S., Viskoelast. Stoffe, dynam. Eigensch. **R. 143,** 57
Tanghe, L. J. s. C. J. Malm
Tappel, A. L. u. a. s. V. P. Maier
Teicher, S. u. a. s. B. Imelik
Telle, O., Sedimentationsanalyse, lichtelektr. **T. 142,** 51
Ter Minassian-Saraga, L., Desorption, monomolekular. **R. 143,** 114
Teucher, R., Dispersoide, charakteristische Strahlung. **T. 142,** 49
Tewari, P. s. A. C. Chatterji
Thiele, H. u. G. Andersen, Ionotrope Gele von Polyuronsäuren II. Ordnungsgrad. **O. 142,** 5
——, Ionotrope Gele von Polyuronsäuren (III. Alginat und Pektin in nativensierten Gelen). **O. 143,** 21
——, Ionotrope Gele von Polyuronsäuren. Zu den Bemerkungen von G. Schuur. **O. 143,** 105
- u. H. Krönke, Ionotrope Gele. **R. 143,** 115
Thinius, K., Analytische Chemie d. Plaste (Kunststoffanalyse). **B. 143,** 109
Thoren, I. u. a. s. M.-Br. Hjelte
Timoshenko, S. u. J. M. Goodier, Plastizität. Theorie. **B. 143,** 39
Tiselius, A., Elektrophorese u. Chromatographie, Eiweißkörper u. Polypeptide. **R. 143,** 117
Tollenaar, D. u. M. C. Bischop, Viskosimeter, Stangen. **R. 143,** 118
Tompa, U. R. s. C. H. Bamford
Toplak, H. u. a. s. E. Treiber
Topper, L. u. E. Baer, Schaumvermögen, Natriumazetat, Natriumpropionat, Kieselsäuresuspensionen. **R. 143,** 114
— u. a. s. C. C. Winding
Trambouze, Y., L. de Mourges u. M. Perrin, Gele, Acidität bei katalyt. wirksamen ——. **R. 142,** 59
Trawinski, H., Hydrozyklone i. d. Erzaufbereitg. **R. 143,** 63
Treiber, E., W. Berndt u. H. Toplak, Makromolekulare Substanzen, absorptionsspektrograph. Untersuchg. **R. 143,** 53
Treloar, L. R. G., Kautschukelastizität, Physik. **B. 143,** 41
Troesch, H. A., Flüssigkeiten, Zerstäubung. **R. 143,** 50
Tuckert, R. F. s. E. M. Frith
Turba, Fr., Chromatograph. Methoden i. d. Proteinchemie. **B. 142,** 54
Turl, L. H. u. a. s. M. E. Whelan

Ühlein, E. u. J. Stauff, Lichtstreuungsapparatur für kinetische Untersuchungen. **O. 142,** 150
——, Lichtstreuungsapparatur. Berichtigung: **143,** 64
— s. J. Stauff

Uhlmann, F., Molyobdändisulfid. **R. 143,** 127
Ulich, H. u. W. Jost, Physikal. Chemie, Lehrbuch. **B. 143,** 38
Umstätter, H., Kälteviskosimetrie. **R. 143,** 127
—, Schmierfilm, Tragfähigkeit. **R. 143,** 127
— u. R. Schwaben, Entgegnung zu den vorstehenden Bemerkungen von Herrn W. Kochanowsky. **O. 142,** 38
——, Viskosimetrie u. Rheometrie, Einführg. **B. 143,** 39

Venner, H., Papierchromatogr. Bestimmg., Schnellmethode. **R. 143,** 54
Vidmajer, A. s. R. Brenner
Vink, C. L. J. u. a. s. J. Th. G. Overbeek
Vitale, P. T. u. a. s. J. Ross
Vogelpohl, G., Schlußwort zur Erwiderung Umstätter auf Kochanowsky. **O. 142,** 45
Voigt, G. E. s. H. Voss
Voigtlaender-Tetzner, G., Äthylalkohol, glasg. u. flüssg. Zustand. **R. 142,** 56
Vold, R. D. u. A. K. Phansalkar Russ, Baumwolle, Adsorption u. Aufziehen. **R. 142,** 185
Volman, D. H. u. a. s. V. P. Maier
Vollenbruck, H. s. G. Stingl
Vorheier, D. s. F. Schmidt
Voss, H. u. G. E. Voigt, Acta histochemica. Zeitschr. f. histolog. Topochemie. **B. 143,** 46

Waetjen, C. H., Schneideöle. **R. 142,** 189
Wakeham, J. s. C. M. Bryant
Waley, S. C., Poly-Glutaminsäure. **R. 142,** 176
Walter, Fr. s. K. Steffen
Wang, J. H., Desoxyribonukleinsäure. **R. 142,** 176
Ward, A. G. s. M. Reiner
Ward, W. H., C. H. Binkley u. N. S. Snell, Wolle, Aminosäuren-Zusammensetzg. **R. 143,** 59
Wartmann, L., Vinylchloridpolymere, Wärme z. Lichtabbau. **R. 143,** 119
Watelle, G. s. Y. Doucet

Wazer, J. R. van, E. J. Griffith u. J. F. McCullough, Kondensierte Phosphate, Strukt. u. Eigenschaften. **R. 142,** 59
Weaver, J. W. u. a. s. J. G. Frick, jr.
— u. a. s. J. N. Grant
Weber, F. s. L. V. Heilbrunn
Weber, W., Molybdändisulfid. **R. 142,** 189
Wegener, W., Formsandeigenschaften. **R. 143,** 127
Weichan, C., Elektronenmikroskop. Untersuchg., Spreizpatrone. **R. 143,** 53
Weil, B. H. u. a. s. C. S. Marvel
Weil, J. K., A. J. Stirton u. E. W. Maurer, Natrium — 9,10 — Dichloroktadecylsulfate. **R. 142,** 191
Weil, L., Katalysatore, Kornstruktur v. ——, ferromagnet. Eigensch. **R. 142,** 58
Weiss, A., G. Koch u. U. Hofmann, Saponit. **R. 142,** 56
Weiss, Fr. u. W. Reif, Küpenfarbstoffe. **B. 142,** 171
Welch, A. P. s. M. S. Crowley
Wellinger, K. u. E. Keil, Kaltverformung. **R. 142,** 188
Welte, E., Humusforschung. **R. 142,** 176
Werner, G. u. O. Westphal, Hochspannungs-Papierelektrophorese, Stofftrennungen. **R. 143,** 117
Westphal, O. s. G. Werner
Wetter, C., Kartoffel-S-Virus, Gestalt u. Größe. **R. 142,** 63
Whelan, M.E., L.E. McHattie, A.C. Goodings u. a., Textilgewebe, Diffusion. **R. 143,** 57
Whewell, C. S. s. G. Landells
Winterfeld, K., Praktikum der organ.-präparat. pharm. Chemie 4. Aufl. **B. 143,** 111
White, R. M. s. F. S. Rostler
White, W. F., J. Shields u. K. C. Robbins, C-Endgruppenfolge in Rinder- u. menschl. Serumalbuminen. **R. 143,** 51
Wicklatz, J. B. s. W. W. Crouch
Wieland, Th. u. G. Pfleiderer, Trägerelektrophorese. **R. 143,** 118
Wiesenberger, E., Präparationstechnik, Elektrolyse i. d. elektronenmikroskop. ——. **R. 143,** 53
Williams, R. J., J. N. Phillips u. K. J. Mysels, Natriumlaurylsulfat, kritische Mizellbildungskonzentration. **R. 143,** 115
Wiloth, F., Caprolactam-Polymerisation, Mechanismus u. Kinetik. **O. 143,** 129
— u. W. Dietrich, Caprolactum-Polymerisation, Mechanismus u. Kinetik. **O. 143,** 138
Wilson, W. L. s. L. V. Heilbrunn
Winding, C.C., L. Topper u. B.V. Baus, Widerstandsthermometer, Oberflächentemperaturen. **R. 142,** 178
Winkel, A., Schwebstofftechn. Arbeitstag. **T. 142,** 47
—, Staub, Niederschlagung. T. **142,** 52
Winsor, P. A., Flüssig-kristalline Lösungen. elektrisch-opt. Effekte. **R. 143,** 115
—, Kolloidelektrolyte, visko-elastische Lösungen. **R. 143,** 115
Winter, E. R. S., Kupfer u. Zink, Oxydation. **R. 142,** 188
Wintergerst, S. u. E. Rückerl, Kriechverhalten thermoplast. Kunststoffe. **R. 143,** 120
Witnauer, L. F. u. a. s. W. S. Port
de Witt, T. W. u. a. s. H. Markowitz
Wittmann, G., Einbad-Imprägniermittel. **R. 142,** 63
Wohlfarth-Bottermann, K.E. u. G. Pfefferkorn, Cytoplasma. **R. 142,** 174
Wolff, R., Assoziations- u. Aggregationserscheinungen. **R. 142,** 56
— s. H. Dänzer
Wolff, W., Paramagnetismus v. Gasen. **T. 142,** 169
Word, B. H. u. a. s. J. Compton
Work, L. T., Zerkleinern. **R. 142,** 191
Wunderly, Ch., Papierelektrophorese. **B. 143,** 43
Würz, A. s. H. Zahn
—, Synth. Fasern, Aufbau u. färb. Verh. **R. 143,** 59
—, Wolle, Schädigung bei Färbeverfahren. **R. 143,** 124
Wyckoff, R. W. G., Gewebeschnitten, Elektronenmikroskopie. **R. 142,** 174

Yehle, E. A. s. R. F. Conyne

Zahn, H. u. A. Würtz, Wolle, gegen Mikroorganismen beständige ——. **R. 142,** 183
— u. A. Würz, Wolle, mikrobiologisch. **R. 142,** 62
— s. H. R. Bühler
Zebel, G., Thermalpräcipitator. **T. 142,** 49
Zijp, J. W. R., Vulkanisations-Beschleuniger, papierchromatographische Identifizierung. **R. 143,** 118
Zimmermann, G., Ringpapyrographie, Tropfmethode. **R. 143,** 54
Zisman, W. A. u. a. s. R. C. Bowers
Zobel, H. F. u. a. s. N. N. Hellman
Zuev, Y. T., Kautschuk, Rißbildung d. Ozon. **R. 142,** 62
Zwetsch, A., Keramische Rohstoffe, dilatmetr. Meßgen. **R. 143,** 61
— u. a. s. E. Plötze

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 142 und 143 (1955)

O. = Originalarbeit, **W. K.** = Wissenschaftl. Kurzberichte, **W. T. S.** = Wissenschaftl.-techn. Sammelbericht, **P.B.** = Patentberichte, **T.** = Tagungsbericht, **B.** = Buchbesprechung, **R.** = Referate, **Berichtig.** = Berichtigung

Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**142** oder **143**) an, die zweite die Seitenzahl

Abbildg. v. Tropfen aus Wasser, elektronenmikroskop., Löffler u. König. **O. 142,** 65
Absolut-Viskosimeter, Peter. **T. 142,** 168
aci-Reduktone, Viskositäts-Erniedrigung, v. Euler u. Stein. **R. 142,** 64
Acrylamid, Polymerisation, Ultraschallwellen. Henglein. **R. 142,** 177
Acta histochemica. Zeitschr. f. histolog. Topochemie, Voss u. Voigt. **B. 143,** 46
Äthylenoxydaddukte, kolorimetrische Methode. Schönfeldt. **W. K. 142,** 164
Adenin, Adenosin, Adenosin-Phosphorsäure u. Pyridinnucleotide, Schnell-Identifizierung. Gerlach u. Döring. **R. 143,** 118
Adsorption, dynamisch. Charakter, de Boer. **B. 143,** 39
Adsorption v. Gasen, v. Antropoff. **O. 143,** 98

Adsorptionsenergien u. Platzwechselenergien, Einkristallflächen v. Metall, Drechsler. **R. 142,** 57
Aerosole, Aggregation, Pfefferkorn. **T. 142,** 47
—, Auftrennung, Bisa. **T. 142,** 48
—, Deposition, Klumb. **T. 142,** 48
—, elektr. Aufladg., Jutzi. **T. 142,** 51
—, Erzeugung, Klumb. **T. 142,** 47
—, Filtration, Goetz. **T. 142,** 49
—, radioaktiv, Herbst. **T. 142,** 46
—, radioaktiv, Klumb. **T. 142,** 49
Agrostemma githago, Peptid i. Samen, Borriss u. Schneider. **R. 142,** 63
n-Alkylpolyacrylate u.-methacrylate, Greenberg u. Alfrey. **R. 142,** 179
Aluminium, Fulda u. Ginsberg. **B. 143,** 178
— u. Aluminiumlegierungen, Baumann. **R. 143,** 62
—, Korrosionsschutz, Altenpohl. **R. 142,** 187
Aluminiumoxyd, amorph., Imelik, Mathieu u. a. **R. 142,** 173
Analyse, organische qualitative, Staudinger. **B. 143,** 110
Anthocyan d. Herbstlaubes, Reznik. **R. 143,** 48
Ascorbinsäure m. Tetrazoliumsalzen, Bestimmg., Pádre, Šmid u. a. **R. 143,** 54
Assoziations- u. Aggregationserscheinungen, Wolff. **R. 142,** 56
Äthylalkohol, glasiger u. flüssg. Zust., Voigtlaender-Tetzner. **R. 142,** 56
Aufdampfschichten, Busch. **R. 142,** 178
Ausgleichsvorgänge, Grassmann. **R. 143,** 111
Auxin, Einfl. a. d. Stoffpermeabilität d. Protoplasmas, Masuda. **R. 143,** 179
Azobilirubin, Bildung, Kinetik, Overbeek, Vink u. a. **R. 142,** 175

Bahco-Zentrifugal-Windsichter, van der Kolk. **T. 142,** 51
Baumaterialien, plast.-elast. Verh., Reiner u. Ward. **B. 143,** 43
Baustoffe, feuerfeste, Wanderung v. Schlackenbestandteilen i., Konopicky und Kampa. **B. 143,** 178
Baumwolle, Anwendg. wasserabstoßend. Silikone, Cook u. Shanc. **R. 142,** 184
—, Behandlg. mit kolloider Kieselsäure, Brown, Langston u. a. **R. 143,** 124
—, neue Eigenschaften, Fisher. **R. 142,** 182
—, Nachweis d. Vernetzg. Reeves, Drake u. a. **R. 142,** 184
—, Reaktion, Daul, Reinhardt u. a. **R. 143,** 58
— u. Reyon, Wirkg. v. Säuren, Baier. **R. 142,** 194
—, partiell cyanoäthyliert, Daul, Reinhardt u. a. **R. 143,** 57
—, Ruß, Adsorption u. Aufziehen, Vold u. Phansalkar. **R. 142,** 185
Baumwollfaser, methyliert, Methoxylgruppenvertlg., Reeves, Armstrong u. a. **R. 143,** 58
Baumwollgarn, spannungslos mercerisiert, Goldthwait u. Murphy. **R. 142,** 184
Baumwollgewebe, unbrennbar, Frick, Weaver u. a. **R. 142,** 185
Baumwollqualität, Beständigkt., Anschmutzg., Getchell. **R. 142,** 185
Benetzung, Guastalla. **R. 142,** 57
Bentonite, viskose u. mechanische Eigenschaften, Siegel. **R. 143,** 125
Benzylzellulose, anormales Verhalten, Roy. **R. 142,** 61
-, Molekulargewichtsverteilung, Roy. **R. 142,** 60
Bilirubin, Löslichkeit, Overbeek, Vink u. a. **R. 142,** 175
Blochsche Theorie, Demonstration, Dänzer u. Wolff. **T. 142,** 169
Brotaufstrich, plastisch, Hellman, Zobel u. a. **R. 142,** 64
Butadien-Polymere, Marvel, Andersen u. a. **R. 142,** 181

C, s. auch Z.
Calcium, flammenphotometrische Bestimmung, Konopicky und Kampa. **B. 143,** 178
Caprolactam-Polymerisation, Mechanismus, Kinetik, Wiloth. **O. 143,** 129
—, Mechanismus u. Kinetik, Wiloth u. Dietrich. **O. 143,** 138
Carboxymethylcellulose, Grenzflächenverhalten, Stawitz u. Krämer. **W. K. 142,** 166
—, Wirkungsmechanismus, Stüpel. **R. 143,** 62
Cellulose, Lösg. i. Tetraäthylammoniumhydroxyd, Krässig u. Siefert. **R. 142,** 60
—, Molekulargewichte u. Molekulargewichtsverteilung, Schulz u. Marx. **R. 142,** 60
Celodal, Einbettung biolog. Objekte i., Peters. **R. 143,** 179
C-Endgruppenfolge in Rinder- u. menschl. Serumalbuminen, White, Shields u. a. **R. 143,** 51
Chemiefasern, Fortschritte, Meyer. **R. 142,** 184
Chloride der Metallgruppen IIIb, IV u. V, chromatograph. Trennung, Barnabas. **R. 142,** 179
Chromatogramme u. Elektrophorese-Streifen, Schulz-Methke. **R. 143,** 54
Chromatograph. Method. i. d. Proteinchem. Turba. **B. 142,** 54
Chromoplasten, submikroskop. Struktur, Steffen u. Walter. **R. 143,** 111
Crotoxin, chromatograph. Zerlegung, Neumann. **R. 143,** 112
Cytoplasma, Wohlfarth-Bottermann u. Pfefferkorn. **R. 142,** 174

Dehnungsvorgänge, elektronenmikroskop. Untersuchg., Weichan. **R. 143,** 53
Derivate, polymerisierb., Fettsäuren, Port, Jordan, Palm. **R. 143,** 54
Desorption, monomolekular, Ter Minassian-Saraga. **R. 143,** 114
Desoxyribonukleinsäure, Wang. **R. 142,** 176
Di-Alkylsulfoxyde, Oxydation in monomolekularen Filmen, Blokker u. Paar. **R. 143,** 112
Dielektrisches Verhalten und Struktur d. Materie, Smyth. **B. 143,** 178
Dielektrizitätskonstante, Bestimmg. der komplexen - -—, Lueg u. Ruppertsberg. **T. 142,** 169
Differentialthermoanalyse, Schedling. **T. 142,** 50
Diffusion i. Festkörp., Flüssigkt. u. Gasen, Jost. **B. 143,** 37
Diffusions- u. Sedimentationskoeffizient, Baldwin u. Ogsten. **R. 143,** 48
Diffusionskoeffizient, Fujita. **R. 142,** 55
—, polarograph., Rulfs. **R. 142,** 56
Dipolmomente, le Fèvre. **B. 142,** 170
Dispergierung, Tonteilchen, Ultraschall, Crowley u. Welch. **R. 142,** 186
Disperse Systeme, Fließeigenschaften, Hermans. **B. 143,** 108
-, magnet. Untersuchung, Amiel, Rodier u. a. **R. 142,** 58
Dispersionsfarbstoffe, Bird, Harris u. a. **R. 142,** 185
Dispersoide, charakteristische Strahlung, Teucher. **T. 142,** 49

Durchstrahlungsmikroskop f. Elektronen, elektromagnet., Müller u. Ruska. **R. 143,** 53

Eigenspannungen nach Zugverformung, Hauk. **R. 143,** 126
Einbad-Imprägniermittel, Wittmann. **R. 142,** 63
Eisenpulver-Elektrode, Kapazität, Lorenz. **R. 143,** 126
Elastizität, Theorie, Timoshenko u. Goodier. **B. 143,** 39
Elastomere, org., Siliconkautschuk, Peter. **R. 143,** 56
—, Untersuchg. d. Kriechens, Radi, Britt u. a. **R. 142,** 181
Elektro-Aerosole, Behandlg. von Asthmatikern u. Bronchitikern, Schultz. **T. 142,** 49
—, Klimafaktor, Haase. **T. 142,** 49
Elektronenmikroskope, Vereinigte Staaten v. Nordamerika u. i. Deutschland, v. Borries. **R. 143,** 117
Elektronenmikroskop, Kunstgriffe b. Experiment., Lenz u. Hahn. **R. 143,** 53
Elektronenmikroskopie, 6.Tagung. **R. 143,** 117
Elektronenmikroskop. Untersuchg., Spreizpatrone, Weichan. **R. 143,** 53
Elektronenresonanz, magnet. Suszeptibilität, Müller-Warmuth. **R. 142,** 169
Elektronenstrahloszillograph, Czech. **B. 143,** 109
Elektrophorese u. Chromatographie, Eiweißkörper u. Polypeptide, Tiselius. **R. 143,** 117
Elektrophoret. Ausscheidungsmuster, Kolin. **R. 143,** 118
Emulsion, Schulman. **T. 143,** 107
Emulsionen i. elektrischen Wechselfeld, Stauff. **O. 143,** 162
Emulsions-Polybutadiene, Morton. **R. 142,** 181
Emulsionspolymerisation mit fortlaufender Zugabe d. Komponenten, Fram, Stewart u. a. **R. 143,** 119
Emulsionsstabilität aliphatisch. Alkohole u. Ester, Kazi u. Desai **R. 142,** 60
Entelechie, Mittasch. **B. 143,** 46
Entmischung v. Gas, Müller. **W. K. 142,** 46
Entstaubungsgrad, Nagel. **T. 142,** 51
Enzyme, Untersuchg. v. Phosphatase- u. Peroxydase-katal. Reakt., Maier, Tappel u. a. **R. 143,** 51
Exo- u. Photoelektronen an Metalloberflächen, Cramer. **R. 142,** 188

Fachausschuß f. Staubtechnik, v. Eichborn. **T. 142,** 50
Fäden, elektrostat. Aufladg., Hersh u. Montgomery. **R. 143,** 60
Faserstoffe, Koch. **B. 142,** 53
Faserzellulosen, nativ, Dolmetsch. **R. 143,** 59
Ferrocyanid u. Wasserstoffsuperoxyd, Zersetzung, Pinter u. Karas. **O. 142,** 107
Ferro- u. Ferricyanidsole, phys. Verh., Malik u. Bhattacharya. **R. 143,** 49
Festkörper, Flüssigkeit, u. Gasen, Jost. **B. 143,** 37
Fettsäuren, polymerisierb. Derivate, Port, Jordan, Palm u. a. **R. 143,** 54
Fettsäure-Zusammensetzg. aus Ester-Fraktionier-Analyse, Jones u. McLean. **R. 143,** 119
Fließeigenschaften disperser Systeme, Hermans. **B. 143,** 108
Flotation, Booth. **R. 142,** 191
—, Moeller. **T. 143,** 107
Fluor-haltige Komplexe, Klemm. **B. 143,** 110
Fluorochrom Acridinorange, Bestimmg. d. Umladebereichs, Schümmelfeder und Stock. **R. 143,** 179
Flüssig-Flüssig-Extraktions-Sprühkolonnen, Keith u. Hixon. **R. 142,** 192
Flüssigkeiten, Zerstäubg., Troesch. **R. 143,** 50
Flüssig-kristalline Lösungen, elektrisch-opt. Effekte, Winsor. **R. 143,** 115
Formsandeigenschaften, Wegener. **R. 143,** 127
Fraktionierte Molekularsublimation, Dufour u. Pariaud. **R. 143,** 53
Fraktionierung v. Pflanzenpreßsäfte, Ultrafiltration, Sparmann u. Schneider. **R. 143,** 54
Frittung nichtmetallischer anorg. Stoffe, Nicol, Dominé-Bergès u. a. **R. 142,** 186
Fucus-Befruchtungshemmer, Runnström u. Hagström. **R. 142,** 174

Galvanische Überzüge, topochem. Umsetzungen, Kutzelnigg. **R. 143,** 126
Gelatine-Sole, isoelektr., Ghosh u. Gyani. **R. 143,** 51
Gelbildung b. Kieselsäure-Solen, Sen u. Ghosh. **R. 143,** 50
Gele, Acidität bei katalyt. wirksamen . Trambouze, de Mourges u. a. **R. 142,** 59
Getreidewurzeln, osmot. Verhalten, Mayr. **R. 143,** 60
Gewebeschnitten, Elektronenmikroskopie, Wyckoff. **R. 142,** 174
Gewebsuntersuchungen, elektronenmikroskop, Braunsteiner, Fellinger u. a. **R. 142,** 174
Glänzvorgang, Ginsberg u. Baumann. **R. 142,** 187
Glas als Düngemittel, Nestle. **R. 143,** 124
—, Oberflächenspannung, Jebsen-Marwedel. **R. 143,** 61
Glasunterlage, Eigenschaften dünner Schichten, König, Löffler u. a. **R. 143,** 49
Glasuren, Weißtrübung, Kerstan. **R. 142,** 187
Gläser, Chemische Zusammensetzg. alter ——, Geilmann. **R. 143,** 62
— m. hoher Dielektrizitätskonst., Herstellg. u. Untersuchg., Bischoff. **R. 143,** 61
—, hochkieselsäurehaltig, Kühne. **R. 143,** 125
—, ultra-mikroporös, Kühne. **R. 143,** 125
Glimmer-Kalk-Gemische, Reaktionen, Stegmüller u. Ney. **R. 143,** 61
Globulin, kälteunlösliches, Edsall, Gilbert u. a. **R. 142,** 175
Gouy-Schicht, Childs. **R. 142,** 54
Grenzflächen, Thermodynamik u. Statistik. Schäfer. **T. 143,** 106
Grenzflächenaktive Stoffe, Lange. **T. 143,** 106
— Subst., Stauff. **T. 143,** 106
Grenzflächenspannungskurven, Minima u. Maxima, Kazi u. Desai. **R. 142,** 58
Grenzviskositätszahl u. „konventionelle Viskositätszahl", Schulz u. Cantow. **R. 143,** 111
GR-S., Rostler u. White. **R. 143,** 121
Größenbestimmg. i. Elektronenmikroskop, Kleinschmidt. **O. 142,** 74
Gummi, ölbeständig. Pritchard u. Opheim. **R. 142,** 61
—, synth., wasserlösl., Gremminger, Swinehart u. a. **R. 143,** 56
Gummilösungen, rheolog., Leaman. **R. 142,** 176
u. Suspensionen, Rheologie, Leaman. **R. 143,** 123

Haarfasern, Reduktionsmittel, Jass u. Fosdick. **R. 143,** 59

Halbleiter, galvanomagnetische Effekte, Madelung. **R. 143,** 178
Hämoglobin, menschl., Infrarot-Spektroskopie, Larson u. McLaughlin. **R. 143,** 51
Hefezellen, Unterscheidg. lebender u. toter — —. Geissler. **R. 143,** 118
Hemicentrotus pulcherrimus, Dan. **R. 142,** 174
Hemizellulose v. Weizenstroh u. Maiskolben, Konstitution, Ehrenthal, Montgomery u.a. **R. 142,** 61
Heteroauxin, Wirkung d., Masuda. **R. 143,** 179
Histamin, Papierchromatographie, Schmidt u. Vorheier. **R. 143,** 119
Hochpolymere, elastische Eigenschaften, Müller. **W. K. 142,** 165
—, Gasdurchlässigkeit, Müller. **T. 142,** 170
—, innere Dämpfung, Oberst. **T. 142,** 167
—, natürl. u. synthet. Meyer. **B. 143,** 38
—, physikal. Chemie, Einführung. Frith und Tuckett. **B. 143,** 41
— Subst. chem. Umwandlg., Smets. **R. 143,** 53
—, Synthese u. Eigenschaft., Ballantine. **R. 143,** 55
—, verdünnte Lösungen, Jha. **W. K. 143,** 174
Hochspannungs-Papierelektrophorese, Stofftrennungen, Werner u. Westphal. **R. 143,** 117
Hochviskose Stoffe, nichtstationäres Fließen, Linder. **O. 143,** 144
Holzleime, Verhalten d. Bindg., Sauer. **R. 143,** 64
Hot GR-S, Molgewichtsverteilg. Taft u. Duke. **R. 143,** 56
Humusforschung, Welte. **R. 142,** 176
Hydrodictyon reticulatum, Permeabilität d. Zellmembran. Horié. **R. 143,** 112
Hydrolysierte Bienen, Kallhammer. **R. 142,** 174
Hydrozyklone i. d. Erzaufbereitung, Trawinski. **R. 143,** 63

Influenzstagogramm, Rhythmik, Solé. **O. 143,** 73
Infrarot-Spektroskopie, Hämoglobin, Larson u. McLaughlin, jr. **R. 143,** 51
Insulinfilme, Harrap. **R. 143,** 112
Ionenaustausch, Kumin u. McGarver. **R. 142,** 191
Ionenaustauscher-Membran-Elektroden, Kationenmischungen, Sinha. **R. 142,** 55
Ionenhydratation in konzentriert. Lösg. van Ruyven. **R. 143,** 48
Ionotrope Gele, Thiele u. Andersen. **O. 142,** 5
—, Thiele u. Krönke. **R. 143,** 115
—, Polyuronsäuren, Schuur. **O. 143,** 31
— —, Thiele u. Andersen. **O. 143,** 21
— —, Thiele u. Andersen. **O. 143,** 105
Isoagglutinine u. Agglutinogene, Mavridès. **R. 142,** 175
Isolieröle, dielektr. Verh., Buchholz. **R. 142,** 189

Kalidüngesalze, Gewinnung durch Flotation, Rüsberg. **R. 142,** 192
Kälteviskosimetrie, Umstätter. **R. 143,** 128
Kaltverformung, Wellinger u. Keil. **R. 142,** 128
Kaltverstreckte Proben, Querschnittsform u. Orientierungszust., Jäckeln u. Müller. **O. 142,** 30
Kartoffel-S-Virus, Gestalt u. Größe, Wetter. **R. 142,** 63
Kaseinfasern, Dehnungseigenschaften, Hipp, Groves u. a. **R. 142,** 184
Katalysatore, Kornstruktur v. —, ferromagnet. Eigenschaft, Weil. **R. 142,** 58
Kautschuk, Alphen. **R. 143,** 56
Sutter u. Straka. **R. 143,** 121
— Alterungsschutzmittel, Schneider. **R. 143,** 123
— Biegsamkeitsprobe, Stechert u. Davis. **R. 142,** 62
— u. Chlorkautschuk, Viskositäten verdünnter Lösungen, Kapadia. **R. 143,** 122
— u. s. Homologen, Wechselwirkg., Allen, Merrett u. a. **R. 143,** 52
— isomere Paraffine, Atiken u. Barrer. **R. 143,** 52
— Kunststoffe u. Fasern, Polymerisation, Grundlagen. D'Alelio. **B. 143,** 40
— Rißbildung durch Ozon, Zucv. **R. 142,** 62
Kautschukelastizität, Physik., Treloar. **B. 143,** 41
Kautschukfüllstoffe, Kunowski u. Hofmann. **R. 143,** 122
Kautschuk-Hilfsstoffe, Bestimmg., Scheele u. Ilschner. **R. 143,** 56
Kautschukvulkanisate, Verformungseigenschaften, Ecker. **R. 142,** 181
Keramische Preßmassen, Feuchtigkeitsmessg., Plötze, Rubin u. a. **R. 142,** 187
— Rohstoffe, dilametr. Messgn., Zwetsch. **R. 143,** 61
2-ketoglykonatphosphorische Estern, Ley. **R. 142,** 64
Kieselgur, Robertson. **T. 142,** 50
Kieselsäure, Kolloidchemie d., Iler. **B. 143,** 177
Kieselsäuregele, Carteret. **R. 142,** 174
Kieselsäure-Sole, Gelbildung, Sen u. Ghosh. **R. 143,** 50
Klebstoffe, Sauer. **R. 143,** 64
Knitterbeständigkeit, Nuessle, Finemann u. a. **R. 142,** 183
Koagulationsuntersuchung, Rai u. Ghosh. **O. 142,** 104
Kochanowsky, Erwiderung, Umstätter u. Schwaben. **O. 142,** 38
Kohlen, Kunowski. **B. 142,** 171
Kolloide, Ausflockg. v. — durch Elektrolytmischg. Doucet u. Watelle. **R. 143,** 49
— Ladung u. Stabilität, Chatterji u. Tewari. **O. 143,** 32
— Oberflächeneigenschaften, Milligan u. Mill. **R. 142,** 176
Kolloidchemie, organische, Staudinger. **B. 143,** 108
Kolloidelektrolyte, visko-elastische Lösungen, Winsor. **R. 143,** 115
Kompression, Bestimmungseigensch. v. Vulkanisaten. Sperberg u. Odessa. **R. 142,** 62
Kondensierte Phosphate, Strukt. u. Eigenschaften, van Wazer, Griffith u. a. **R. 142,** 59
Kopolymere, Zusammensetzg. u. Verteilg., Spinner, Lu u. a. **R. 143,** 116
Korrosionsinhibition, Kling u. Hillner. **R. 142,** 188
Kriechstromfestigkeit, Suhr. **R. 143,** 120
Kriechverhalten thermoplast. Kunststoffe, Wintergerst u. Rückert. **R. 143,** 120
Kristallisation v. Hochpolymeren, Thermodynamik, Roberts u. Mandelkern. **R. 142,** 61
Kristalltracht u. s. techn. Bedeutg., Seifert. **R. 143,** 48
Kugelfall-Viskosimeter, Schurz. **R. 143,** 111
Kunkel, Johann, glastechnolog. Wirken, Stein. **R. 143,** 47
Kunststoffanalyse, Thinius. **B. 143,** 109
Kunststoffe, Jacobi. **B. 142,** 53
— Carboxylgruppen enthaltende —, Brown und Gibbs. **R. 143,** 121
Handbuch d., Schack. **B. 143,** 109
Kunststoffbandagen mit Selbstklebe-Effekt. Röhm. **R. 142,** 190

Kunststoffgebiet, Einführung, Schaefer. **B. 143,** 42
Kunststoffindustrie, Forschung u. Standardisierung, Kline. **R. 142,** 180
Kunststoff-Taschenbuch, Pabst. **B. 143,** 42
Küpenfarbstoffe, Weiss u. Reif. **B. 142,** 171
— Affinitäten, Peters u. Sumner. **R. 142,** 185
Kupfer u. Zink, Oxydation, Winter. **R. 142,** 188
Kupfer-Montmorillonit, Darstellg. u. Studium, Bloch u. Charboncelle. **R. 143,** 62

Lecithinsole, Oberflächenkräfte, Elworthy u. Saunders. **R. 143,** 114
Leder, Küntzel. **B. 143,** 47
Lenard-Effekt, Cauer. **T. 142,** 48
Lichtstreuungsapparatur, Uehlein u. Stauff. **O. 142,** 150
Liesegang Phänomen, Packter. **O. 142,** 109

Magnet-Systeme, Herstellg., Äthoxylinharze, Verwendg., Meyerhans. **R. 142,** 189
Mahlprozesse, Kinetik, Brenner u. Vidmajer. **O. 143,** 154
Makromolekulare Chemie, Meyer. **B. 143,** 38
— — Grundlagen, Staudinger. **R. 143,** 52
— grenzflächenaktive Stoffe, Breitenbach. **T. 143,** 107
— Stoffe, Chemie, Hamann. **R. 143,** 52
— Subst., absorptionsspektrograph. Untersuchg., Treiber, Berndt u. a. **R. 143,** 53
Makromoleküle, Chemie natürl. —, Signer. **R. 143,** 52
— Größe u. Gestalt, Kratky. **R. 143,** 52
Materialien, mechanisch-keramische Vorgänge, Koenig u. Lyons. **R. 143,** 60
Materie, Struktur d., Smyth. **B. 143,** 178
Maxwellscher Effekt, makromolekulare Lösungen, Cerf. **R. 142,** 176
Membranpotentialmessungen, Kobaltdispersionen, Mach. **W. K. 142,** 164
Metallisieren, Schwarz. **R. 142,** 187
Metallklebverbindungen, Pleines. **R. 142,** 179
Metallkunde, Grundlagen, Masing. **B. 143,** 44
Metalloberflächen, Polieren u. Glänzen, Bauer. **R. 142,** 189
Metalloleate in Toluol, elektrisch. Leitfähigkeit. in Lösungen, **R. 142,** 60
Metallspritzpistolen, Reininger. **R. 143,** 126
Mikrowellen, Ultrarot, Czerny. **T. 142,** 169
Mikro-Schlämmapparat-Bühler-Gessner, Jutzi. **T. 142,** 51
Mineral. Adsorbentien, Papée. **R. 143,** 48
Mineralböden, Dynamik d. mitteleurop. —, Laatsch. **B. 143,** 44
Mineralteilchen, Steuerung v. Korngröße u. -gestalt, Laufhüttes. **T. 142,** 50
Mischpolymerisate Block- u. Zweig- , Mark. **R. 143,** 56
Mittleres Molekulargewicht, Polychlortrifluoräthylen, Kaufmann, Kroncke jr. u. a. **R. 143,** 120
Mizellbildung, Energetik, Philips. **R. 143,** 115
Molekulargewichte u. Molekulargewichtsverteilung, Cellulose, Schulze u. Marx. **R. 142,** 60
Molekulargewichtsverteilung, Bamford u. Tompa. **R. 142,** 55
— Benzylzellulose, Roy. **R. 142,** 60
Molekulartheorie d. Fließens, Green. **B. 143,** 41
Molgewichtsverteilung, Hot GR-S., Taft u. Duke. **R. 143,** 56
Molybdändisulfid, Spengler. **R. 142,** 189
— Uhlmann. **R. 143,** 127
— Weber. **R. 142,** 189
Monomolekulare Mischfilme, Ries u. Cook. **R. 143,** 112
Montmorillonit, Sorption aromat. org. Verbindungen, Green-Kelly. **R. 143,** 113
— -Tonnen, Oberfläche u. Porosität., Escard. **R. 142,** 58
Mooney-Viskometer, Baader. **R. 143,** 122
Muskel, Erdalkalien, Hamm. **R. 143,** 111

Na_2HPC_4, Diffusion, Salvinien, Marignan u. a. **R. 142,** 59
Natrium-9,10-Dichloroktadecylsulfate, Weil, Stirton u. a. **R. 142,** 191
Natrium-Carboxy-Methyl-Zellulose, Viskositätsverhalten, Fujita u. Homma. **R. 143,** 52
Natriumcetylsulfatlösungen, Unterdrückg. v. Calziumionen. Ross, Shedlovsky u. a. **R. 142,** 191
Natriumdodecylsulfatlösungen, Geschwindigkeit d. Oberflächenspannungserniedrigung, Burcik u. Newman. **R. 143,** 114
Natriumlaurylsulfat, kritische Mizellbildungskonzentration, Williams, Philipps u. a. **R. 143,** 115
Natriumsilikatgläser, Beziehung zw. Viskosität u. Zusammensetzg., Eipeltauer u. Jangg. **O. 142,** 77
— binäre, Beziehung zw. Viskosität u. Zusammensetzg., Eipeltauer u. Jangg. **O. 143,** 83
Naturkautschuk- u. Synthesekautschuk-Vulkanisate, Schnellbestimmg. v. Schwefel, Bauminger. **R. 142,** 179
— Thiuramdisulfide, Vulkanisation, Scheele, Lorenz u. a. **R. 143,** 123
Naßveredlung, Ionogenität v. grenzflächenaktiven Verbindungen, Kling. **R. 142,** 185
Neopren Vulkanisate, Einwirkg. v. Ozon, Hartmann u. Glander. **R. 142,** 182
— -Vulkanisation, Bisalkylierungstheorie, Kovacic. **R. 143,** 122
Netzgeschwindigkeit, Schäfer. **T. 143,** 106
Neutralisationsreaktion, Geschwindigkeit d. Eigen u. de Maeyer. **R. 143,** 179
Nomographie, Leitfaden, Meyer zur Capellen. **B. 143,** 45
— Pentkowski. **B. 143,** 45
Nylon, Reibung u. Schmierung, Bowers, Clinton u. a. **R. 142,** 180

Oberflächenaktive Körper, anwendungsnahe Prüfmethod., Schwen. **T. 143,** 106
— Mittel, Barker u. Ranauto. **R. 143,** 63
— Stoffe, Analyse v. Mischungen, Kortland u. Dammers. **R. 142,** 191
Oberflächenakivität, Moilliet u. Collie. **B. 143,** 37
Oberflächenanschmutzungen, Untersuchungen d. Reinigungswirkg., Shelberg, Mackin u. a. **R. 142,** 64
Oberflächendiffusion, Vorzugsrichtungen, Drechsler. **R. 142,** 57
— -Koeffizient, Feldelektronenmikroskop., Drechsler. **R. 142,** 57
Oberflächenprüftechnik, Bartz u. Berger. **R. 142,** 178
Oberflächenspannung, Fordham. **R. 143,** 49
— Berechnung, Defay. **R. 143,** 49
— starker elektrolyt. Lösg., Falkenhagen u. Schmutzer. **R. 142,** 56
Oberflächenuntersuchung, Quarz u. Germaniumdioxyd, Miller. **O. 142,** 117
Odorosid H, Haack, Kaiser u. Spingler. **R. 143,** 179

Optische Messungen, Löwe. **B. 142,** 171
Organische Chemie, Karrer. **B. 142,** 171
Oxydative Waschmittel, Einwirkg. auf Baumwollgewebe, Krässig. **R. 142,** 190

Papierchromatogr. Analyse, Olberg. **R. 143,** 54
- Bestimmg., Schnellmethode, Venner. **R. 143,** 54
Papierchromatogramme, transparenter Trokkenfilm, Barrolier. **R. 142,** 179
Papierchromatographie, rotierende Scheibe, Caronna. **R. 143,** 119
Papierelektrophorese, Wunderly. **R. 143,** 43
— Hochspannungs- —, Trennung v. Pflanzenproteinen, Schneider u. Sparman. **R. 143,** 118
Papier-Hochspannungselektrophorese ohne Kühlung, Schneider u. Sparman. **R. 142,** 178
Papierindustrie, Literaturnachweis, Fiebiger. **B. 143,** 109
Papieruntersuchung, mikroskopisch., Bucher. **R. 142,** 62
Paramagnetismus v. Gasen, Wolff. **T. 142,** 170
Partikelgrößen, Kennzeichng., Rose. **T. 142,** 51
Partikelgrößenspektren, Steiger. **T. 142,** 49
Perlschnurbildung v. Emulsionen i. elektr. Wechselfeld, Stauff. **O. 143,** 162
Pflanzenzüchtung, papierchromatograph. Verfahren, Matthias. **R. 142,** 64
Phasenkontrastverfahren, elektronenopt., Locquin. **R. 143,** 53
Phenolalkohole, Verharzung, papierchromatograph. Studien., Reese. **R. 143,** 123
Pharmazeutische Chemie, Praktikum d. organ. präparat., Winterfeld. **B. 143,** 111
Phenothiazinderivate, Scholtan. **O. 142,** 84
Physikalische Chemie, Rutgers. **B. 142,** 53
— Schäfer. **B. 143,** 108
— Lehrbuch, Ulich u. Jost. **B. 143,** 38
— d. Hochpolymeren, Einführung, Frith u. Tukkett. **B. 143,** 41
Plasma, a_2-Glycoproteine, Schmid. **R. 142,** 175
Plaste, analyt. Chemie d., Thinius. **B. 143,** 109
Plastisches Gleiten, Kossel. **R. 142,** 188
Plastomere, vergleichende Messungen, Ecker, Bannasch u. a. **R. 143,** 122
Polyacrylsäure, Titration, Gregor, Luttinger u. a. **R. 142,** 177
Polyamide, Jacobi. **R. 142,** 180
Polyamidproben, Doppelbrechung, Müller u. Jäckel. **O. 142,** 27
Polyäthylen, Eigenschaften, Lawton, Balwit u. a. **R. 143,** 55
— kristalliner Anteil, Kortsch. **W. K. 143,** 176
mechan. Eigenschaften, Carey. **R. 143,** 121
Polydimethylsyloxan, Spannungsrelaxationen, Osthoff, Bueche u. a. **R. 143,** 123
Polyelektrolytlösung, Koagulation u. Peptisation durch Detergent-Ionen, Saito. **O. 143,** 66
Polyesterfasern, mikroskop. Nachweis, Bühler u. Zahn. **R. 143,** 124
Poly-Glutaminsäure, Waley. **R. 142,** 176
Polymere, Struktur u. dynamisches Verhalten, Deutsch, Hoff u. a. **R. 143,** 116
— Wirkung v. Strahlung, Chapiro. **R. 143,** 116
Polymerisate, flour-haltig, Herstellg. u. Eigenschaften, Bier, Schäff u. a. **R. 143,** 120
hochelastisch, Scheele u. Lorenz. **R. 143,** 57
Polymerisaton, Grundlagen. Kautschuk, Kunststoffe u. Fasern, D'Alelio. **B. 143,** 40
Polymerisationskinetik, Probleme, Bartlett. **R. 143,** 52
Polymerisationsreaktionen, Geschwindigkeitskonstante, Melville u. Burnett. **R. 143,** 116
Polymerisationsverzögerung, Kice. **R. 142,** 179
Polymethacrylsäure, Lichtstreuung u. nichtnewtonsche Viskosität, Alexander u. Stacey. **R. 142,** 177
Polystyrol-Anthracen, Energie-Übertragung, Krenz. **R. 142,** 177
Polystyrol, elektr. u. chem. Wirkg., Feng u. Kennedy. **R. 143,** 56
Polysulfonharze, emulsionspolymeris, Crouch u. Wicklatz. **R. 143,** 56
Polyvinylacetate, Konzentrationsabhängigkeit d. Viskositätszahl, Patat u. Elias. **R. 142,** 177
Polvinylchlorid, Weichmachg., Conyne u. Yehle. **R. 143,** 54
— Weichmacher, Wechselwirkung, Hartmann. **O. 142,** 123
Polyvinyl- u. Polyacrylverbindg., Rath u. Heiß. **R. 142,** 78
— -Weichmacher, Wasserverträglichkt., Daidone. **R. 143,** 119
Port, W. S., E. F. Jordan, jr., W. E. Palm, u. a., Fettsäuren, polymerisierbare Derivate. **R. 143,** 54
Porzellan, Transparenz, Padurow. **R. 143,** 62
Präparationstechnik, Elektrolyse i. d. elektronenmikroskop. —, Wiesenberger. **R. 143,** 53
Preßmassen, härtbar, Bestimmg. d. Fließeigenschaften, v. Meysenburg. **R. 143,** 121
Proteindenaturierung, Kinetik, Stauff u. Ühlein. **O. 143,** 1
Proteinreaktionen, thermodynam. Betrachtungen, Laskowski u. Scheraga. **R. 143,** 50
Protoplasma, Einfluß v. Auxin, Masuda. **R. 143,** 179
— submikroskop. Morphologie, Frey-Wissling. **B. 143,** 40
— Wirkung v. Heteroauxin, Masuda. **R. 143,** 179
Protoplasmatologia, Handbuch, Heilbrunn u. Weber. **B. 143,** 40

Quarz, Flotation mit kationischen Sammlern, Bruyn. **R. 143,** 124
— u. Germaniumdioxyd, Oberflächenuntersuchg., Müller. **O. 142,** 117

Radioaktive Strahlung, Wirkg. auf Hochpolymere, Sun. **R. 143,** 120
Rattenleberkerne, Wirkg. v. Anionen, Schneider. **R. 142,** 175
Rauch v. $CdCl_2$ u. $CdBr_2$, elektronenmikroskop. Untersuchg., Suzuki. **O. 143,** 103
Rauchbekämpfung, Mellinghoff. **T. 142,** 52
Rauche u. Nebel, Sedimentationsverhalten, v. Eichborn. **T. 142,** 48
Rauchströmung, Ibing. **R. 142,** 192
Reinigung v. Gasen i. d. Metallhüttenindustrie. **R. 143,** 64
Relaxationseffekt, Perlschnurbildg. v. Emulsionen i. elektrischen Wechselfeld. Stauff. **O. 143,** 162
Reticuläre Fasern, Misswahl u. Hartwig. **R. 142,** 179
Rheologie verschied. Fragen, Pawlowski. **O. 143,** 92
Riesenmoleküle, Münster. **B. 143,** 108
Ringpapyrographie, Tropfmethode, Zimmermann. **R. 143,** 54
Ringspaltdüse, Partikelspektrum, Pfaff-Grossmann. **T. 142,** 47

Röntgenkleinwinkel-Untersuchung, Entschmierungsverfahren, Knapp. **W. K. 142,** 163
Rostschutz, Foulong. **R. 142,** 189
Rox-Ug., Reumuth. **R. 143,** 117
Ruß, Adsorption u. Aufziehen, Baumwolle, Vold u. Phansalkar. **R. 142,** 185

Sandverdichtung, Gesell. **R. 142,** 191
Saponit, Weiß, Koch u. a. **R. 142,** 56
Sauerstoff-haltige Komplexe, Klemm. **B. 143,** 110
Säulenchromatographie, Hesse. **R. 142,** 57
Schalldispersion, Schmid u. Schmidt. **R. 142,** 173
Schäume, Dervichian. **T. 143,** 107
Schaumvermögen, Natriumazetat, Natriumpropionat, Kieselsäuresuspensionen, Topper u. Baer. **R. 143,** 114
Schichtdicken-Meßverfahren, Barghoorn. **R. 143,** 126
Schmierfilm, Tragfähigkeit, Umstätter. **R. 143,** 127
Schmutz, Unterdrückung, Ross, Vitale u. a. **R. 143,** 63
Schneideöle, Waetjen. **R. 142,** 189
Schwebestofftechn. Arbeitstag., v. Eichborn. **T. 142,** 46
Schwefel u. Beschleuniger-Änderung, Cox u. Shelton. **R. 142,** 62
Sedimentationsanalyse, lichtelektr., Telle. **T. 142,** 51
Seeigelei, Wachstumsfaktoren, Hjelte, Gustafson u. a. **R. 142,** 175
Sehnenfibrillen. Probst u. Ratzenhofer. **R. 142,** 174
Seidenfibroin als Faserprotein, Howitt. **R. 143,** 58
Seifen-Natriumchlorid-Wasser, Phasenuntersuchung synth. —, Blokker. **R. 143,** 63
— Öl-Dispersion., Hotten u. Birdsall. **R. 143,** 62
Silberchloridhydrosol, elektrochem. Merkmale, Mitra u. Gupta. **R. 142,** 59
Siliciumdioxyd-Oberflächen, Chemie, Holt u. King. **R. 143,** 113
Siliconkautschuk. org. Elastomere, Peter. **R. 143,** 56
Silikate, Kinetik d. Entwässerung, Sabatier. **R. 142,** 186
— Kolloidchemie d., Iler. **B. 143,** 177
Silikon-Kautschuk, Servais. **R. 143,** 124
Silikonöle, Gainer. **R. 142,** 189
Sol-Gel-Umwandlung, Erstarrungszeit, Katsurai u. Inouye. **W. K. 142,** 162
Sorbentien, kristalline u. amorphe silikatische —, Addison u. Barrer. **R. 143,** 113
Stähle, Präparation und übermikroskop. Untersuchg., Rhode. **R. 143,** 62
Staub, Niederschlagung, Winkel. **T. 142,** 52
— -Absaug- u. Bunkerungs-Probleme, Ensslen. **T. 142,** 52
Staubatlas. Meldau. **T. 142,** 52
Staubgehaltsbestimmung i. Gasen, Noss u. Muhlrad. **T. 142,** 51
Staubmeßwesen, Breuer u. Leschinski. **R. 142,** 178
Staub- u. Silikosebekämpfung, Schulte. **T. 142,** 50
Staubsysteme, technische Messungen, Meldau. **T. 142,** 51
Steinkohle-Flotation, Ertle. **R. 143,** 127
Strömungspotential, Quarz-Flotation, Gaudin u. Fuerstenau. **R. 142,** 58
Struktur d. Materie, dielektrisches Verhalten, Smyth. **B. 143,** 178
Strukturen, organische, Bestimmg. d. physikal. Methoden, Braude u. Nachod. **B. 143,** 178
Strukturmechanik rheomomer Systeme, Kochanowsky. **O. 142,** 32
Sulfosalicylsäure, Komplexbildung mit Eisen, Singh u. Prakash. **O. 142,** 24
Synthet. Fasern, Aufbau u. färber. Verhalten, Würz. **R. 143,** 59
— Reinigungsmittel, franz., Inskeepu. Mussard. **R. 142,** 190
System B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2, Dietzel u. Scholze. **R. 142,** 186
— Brom, Tetrachlorkohlenstoff, Barthel u. Dode. **R. 142,** 56

Tagungsbericht: „Rheologie" Fachgruppe Verfahrenstechn. am 7. 3. 55, Rost. **T. 142,** 167
— Tagung d. Phys. Gesellschaft am 29. u. 30. April 1955 in Bad Nauheim, Engelter. **T. 142,** 169
Talgalkohole, sulfatiert, Osipow, Warra u. a. **R. 143,** 63
Techn. Probleme, mathemat. Darstellg., Oldenburger. **B. 143,** 45
Terpenderivate als Weichmacher, Loeblich, Magne u. a. **R. 143,** 55
Textilfasern, elektrostatische Aufldg., Sippel. **R. 142,** 62
Textilgewebe, Diffusion, Whelan, McHattie u. a. **R. 143,** 57
Textilindustrie, Alginate. **R. 143,** 60
Textilmaterialien, Untersuchg. mit elektronenmikroskop. Meth., Kassenbeck. **R. 143,** 58
Theoret. Physik, Vorlesung, Sommerfeld. **B. 143,** 43
Thermalpräcipitator, Zebel. **T. 142,** 49
Thermodynamik, Reik u. Gebert. **R. 143,** 48
—, Kristallisation v. Hochpolymeren, Roberts u. Mandelkern. **R. 142,** 61
1.3,4-Thindiadiazol-2,5- bis-α-mercaptosteasäure u. -mercaptolaurinsäure, Ries, Roberts u. a. **R. 143,** 112
Tieftemperatur-Kautschuk, Orth. **R. 142,** 182
Titration, potentiometr. i. biolog. Flüssigkeiten, Jordan. **R. 143,** 179
Tone i. Kohlen u. Aschen, Endell. **R. 143,** 61
Tonmineralien, hydrothermale Bildung, Saalfeld. **R. 143,** 125
Tonteilchen, Dispergierung, Ultraschall, Crowley u. Welch. **R. 142,** 186
Torf, Wirkstoffe, Niggemann. **R. 142,** 63
Trägerelektrophorese, Wieland u. Pfleiderer. **R. 143,** 118
Trägerkristalle, Abscheidg. org. Stoffe, Brandstätter u. Martenik. **R. 143,** 111
Translationsdiffusion, Einfluß d. Polydispersität u. der Konzentration, Daune u. Benoit. **R. 142,** 59
Trennung v. org. Komponent., Swern. **R. 142,** 57
Triäthanolamin u. a. Alkanolamine, Fischer. **B. 142,** 53
Tröpfchen, Verdampfungsgeschwindigkeit. Georgii. **T. 142,** 48
Tropfmethode, Ringpapyrographie, Zimmermann. **R. 143,** 54
Trypsin. Charakterisierg., Gutfreund. **R. 143,** 50

Ultrarot, Mikrowellen, Czerny. **T. 142,** 169
Ultraschall, Abbau v. Kettenmolekülen, Brett u. Jellinek. **R. 143,** 115
Ultraschallvernebelung. Bisa. **T. 142,** 47
Ultrarotspektroskopie, Brügel. **B. 142,** 171

Umstätter-Kochanowsky, Kochanowsky. **O. 142,** 44
Umstätter-Kochanowsky, Vogelpohl. **O. 142,** 45

Verdüsungspulver, Korngestalt u. Gefügeaufbau, Pelzel. **R. 143,** 126
Verfahrenstechnik 1952—1953. Fortschritte, Bayer A. G. — Leverkusen
Verhandlungen d. Ges. Dtsch. Naturforsch. u. Ärzte Bd. 98. **B. 143,** 111
Vernetzung v. Kautschuk, Pile-Strahlung, Charlesby. **R. 142,** 182
Vielkomponente, Sedimentation u. Solvatation, Ogston. **R. 142,** 54
Vinyl u. verwandte Polymere, Schildknecht. **B. 143,** 40
Vinylchloriddispersionen, Fließeigenschaften, Severs u. Austin. **R. 142,** 180
Vinylchloridpolymere, Wärme u. Lichtabbau, Wartmann. **R. 143,** 119
Viren, Biochemie, Schramm. **B. 142,** 172
Viskoelastische Stoffe, dynam. Eigenschaften, Tkahashi. **R. 143,** 57
Viskoelastizität, nichtlineare, Peters. **R. 143,** 47
Viskose-Zellwolle, Untersuchg., Bandel. **R. 143,** 59
Viskosimeter, Kegel u. Platten, Markowitz, Elyash u. a. **R. 143,** 117
—, Stangen, Tollenaar u. Bischop. **R. 143,** 118
Viskosimetrie u. Rheometrie, Einführg., Umstätter u. Schwaben. **B. 143,** 39
Viskosität u. Dampfdruck, Reik. **R. 143,** 47
Viskositäts-Index, Rumpf. **R. 143,** 127
Viskositätskoeffizient, erster und zweiter, Diskussionstagung. **B. 143,** 177
Viskositäts-Temperatur-Verhalten, Rost. **O. 142,** 132
Vulkanisate, Bestimmungseigenschaft, Sperberg u. Odessa. **R. 142,** 62
Vulkanisation d. Naturkautschuks, Thiuramdisulfide, Scheele, Lorenz u. a. **R. 142,** 182
Vulkanisations-Beschleuniger, Alkylsulfenyl Dithiocarbaminate, Svetlick, Railsback u. a. **R. 142,** 181 [118
—, papierchromatogr. Identifizierung, Zijp. **R. 143,**

Waage, isotherme, Jha u. Rideal **O. 143,** 36
Waschen, Kling. **T. 143,** 106
Waschmittel, Einwirkg. v. Chlor, Graeser. **R. 143,** 63
—, oxydativ, Krässig. **R. 142,** 63
Wasch- u. Reinigungsmittel, modern, Manneck. **B. 143,** 44
Waschvorgang, Kling u. Lange. **O. 142,** 1
Waschwirkung, Abhängigkeit v. Zeit, Rösch. **R. 142,** 63
—, Prüfung, Hensley, Kramer u. a. **R. 142,** 190
Wasser-in-Öl-Emulsion, Viskosität, Sherman. **R. 143,** 49
Wasserstoffbindungen, Messung d. Brechungsindex, Arshid, Giles, McLure u. a. **R. 142,** 55
Wechselfeld, elektrisches, Perlschnurbildung, Stauff. **O. 143,** 162
Wechselwirkg., Polyvinylchlorid, Weichmacher, Hartmann. **O. 142,** 123
Weichmacher, Polyvinylchlorid, Wechselwirkg., Hartmann. **O. 142,** 123
Weichmacherwanderung, Beck. **R. 143,** 119
Widerstandsthermometer, Oberflächentemperaturen, Winding, Topper u. a. **R. 142,** 178
Wilhelm Ostwald, mein Vater, Ostwald. **B. 143,** 46
Willows-Markertsche Quellungsreaktion, Stingl u. Vollenbruck. **R. 142,** 183
Wissenschaftl. Instrumente u. Apparate, Handbuch, Brit. Phys. Gesellsch. **B. 143,** 42
Wolle, Aminosäuren-Zusammensetzg., Ward, Binkley u. a. **R. 143,** 59
—, Chemie und Physik d., Alexander u. Hudson. **B. 143,** 110
—, Einwirkg. wässr. Lösungen, Peryman. **R. 143,** 60
—, mikrobiologisch, Zahn u. Würz. **R. 142,** 62
—, gegen Mikroorganismen beständige — —, Zahn u. Würtz. **R. 142,** 183 [58
—, oxydiert, Struktur, Fraser u. Rogers. **R. 143,**
—, Reaktionen zw. N-Halogenamine, Earland. **R. 142,** 62
—, Schädigung b. Färbeverfahr., Würz. **R. 143,** 124
Wollkeratin, Spannungsrelaxation, Kubu, Frei u. a. **R. 142,** 183
Wuchsstoffwirksamkeit, β-Naphtoxyessigsäure u. Indol-3-essigsäure, Linser. **R. 142,** 63

Z. s. auch C.
Zellsaft, pH-Wert-Bestimmung, Drawert. **R. 142,** 63
Zellstoffindustrie, Literaturnachweis, Fiebiger. **B. 143,** 109
Zellteilung am Chaetopterus-Ei, Heilbrunn u. Wilson. **R. 143,** 48
Zellulose, Ölt. Spurlin u. Grafflin. **B. 142,** 170
u. Gelatine, Zeta-Potential, Ghosh, N. B. u. S. Ghosh. **R. 142,** 55
—, heterogen methyliert, Abe, Matsuzaki u. a. **R. 143,** 57
—, regeneriert., Herstellg. u. Eigenschaft, Landells u. Whewell. **R. 143,** 60
Zelluloseazetat, Malm u. Tanghe. **R. 143,** 115
Zellulosefaser, Kleinwinkelstreuvermögen, Stern. **R. 143,** 58
Zellulosefasern, Einwirkg. v. Laugen, Chedin u. Marsaudon. **R. 143,** 59
—, Entropieänderung, Bryant u. Wakeham. **R. 143,** 58
Zellulose-Xanthogenate, Koblitz, Kiesig u. a. **R. 142,** 61
Zementmörtel, Wirkg. v. Glimmer, Kallauner u. Kanclíř. **R. 143,** 61
Zentrifugalwendelabscheider, Schwendemann. **T. 142,** 49
Zerkleinern, Work. **R. 142,** 191
Zerstäubung v. Flüssigkeit., Bitron. **R. 142,** 191
Ziegeleiton, Auspreßversuche, Stiess. **T. 142,** 168
Zwischenphasen v. Seif., Rosevear. **R. 142,** 190
Zyanoäthylierte Baumwolle, Compton, Martin u. a. **R. 142,** 183
, Fortschrittsbericht, Grant u. Greathouse. **R. 142,** 184

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Einbanddecken

für **Kolloid-Zeitschrift**
in Ganzleinen mit Präge für die Bände 142 und 143 (jeweils 2 Bände für einen Einband)
sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

HELLMA
G · M · B · H ·
Glastechnische Werkstätten
MÜLLHEIM (BADEN)

Spezialität **Küvetten** jeder Art, säurebeständig verschmolzen, in höchster Präzision, aus Glas, Spezialgläser und Quarzglas, für Photo- und Spektrophotometrie, sowie verwandte Gebiete

Diesem Heft liegt je eine Einladung zur Hauptversammlung der **Kolloid-Gesellschaft** und zur Tagung der **Deutschen Rheologenvereinigung,** jeweils in Bad Oeynhausen, bei, die wir unseren Lesern zur Beachtung empfehlen.

Anfang 1956 beginnen zu erscheinen

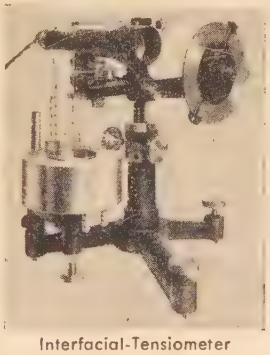
Fortschritte der physikalischen Chemie

Herausgegeben von
Prof. Dr. W. Jost-Göttingen

Eine Sammlung von Monographien aus dem Gesamtgebiet der reinen und angewandten physikalischen Chemie.

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39 a

Wo fehlt eine?
Wir hetern alle Marken gegen bequeme Monatsraten, Anzahlung schon ab 4.- Postkarte genügt und Sie erhalten kostenlos unseren großen Schreibmaschinen-Ratgeber Nr. 339 D
NÖTHEL+CO·Göttingen

Diesem Heft liegt ein Prospekt der Fa. Probst & Class, Rastatt (Baden) bei. Wir bitten die Leser um Beachtung.

ITUED IN STACKS

das **SCHLIEREN-AUFNAHMEGERÄT 8**

aus JEN

macht Ihnen sichtbar und photographiert INHOMOGENITÄTEN in durchsichtigen Medien

Verlangen Sie bitte Druckschrift und Kostenanschlag • Anfragen unter 32/R3 SI erbeten •

VEB Carl Zeiss JENA